

特開平5-117443

(43) 公開日 平成5年(1993)5月14日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/26	K A F	7167-4 J		
B 2 9 B 13/00		7722-4 F		
C 0 1 F 11/18	J	9040-4 G		
// B 2 9 K 23:00				
67:00				

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平3-314109

(22) 出願日 平成3年(1991)10月30日

(71) 出願人 390008442

丸尾カルシウム株式会社

兵庫県明石市魚住町西岡1455番地

(72) 発明者 花崎 実

兵庫県加古川市加古川町稲屋210-9

(72) 発明者 戎屋 典次

兵庫県明石市魚住町西岡1692 102号

(72) 発明者 西岡 英彦

兵庫県明石市魚住町西岡745-10

(72) 発明者 清水 清也

兵庫県姫路市網干区興浜434-7

(74) 代理人 弁理士 伊丹 健次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロッキング防止剤

(57) 【要約】

【構成】 下記 (ア)、(イ)、(ウ)、(エ)、(オ)、(カ) の要件を共に具備する炭酸カルシウムからなる合成樹脂用ブロッキング防止剤；

(ア)  $0.1 \mu\text{m} \leq \text{DS}1 \leq 10 \mu\text{m}$ (イ)  $0.033 \mu\text{m} \leq \text{DS}2 \leq 10 \mu\text{m}$ (ウ)  $\text{DP}3 / \text{DS}1 \leq 1.25$ (エ)  $1.0 \leq \text{DP}2 / \text{DP}4 \leq 2.5$ (オ)  $1.0 \leq \text{DP}1 / \text{DP}5 \leq 4.0$ (カ)  $(\text{DP}2 - \text{DP}4) / \text{DP}3 \leq 1.0$ 

但し、

DS1、DS2：走査型電子顕微鏡 (SEM) により調べた1次粒子の長径 (DS1)、短径 (DS2) の平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )

DP1～DP5：光透過式の粒度分布測定機 (島津製作所製 SA-CP3) を用いた粒度分布において、大きな粒子径側から起算した重量累計10%時 (DP1)、25%時 (DP2)、50%時 (DP3)、75%時 (DP4) 及び90%時 (DP5) の粒子径 ( $\mu\text{m}$ )。

【効果】 合成樹脂フィルムに特に好適で、発泡性がな

く、透明性を損なわない。ポリエステルフィルムに適用した場合、滑り性、耐摩耗性に優れ、粗大突起の少ない良質のフィルムを提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(ア)、(イ)、(ウ)、(エ)、(オ)、(カ)の要件を共に具備する炭酸カルシウムからなる合成樹脂用ブロッキング防止剤；

(ア)  $0.1\mu\text{m} \leq \text{DS}1 \leq 10\mu\text{m}$

(イ)  $0.033\mu\text{m} \leq \text{DS}2 \leq 10\mu\text{m}$

(ウ)  $\text{DP}3/\text{DS}1 \leq 1.25$

(エ)  $1.0 \leq \text{DP}2/\text{DP}4 \leq 2.5$

(オ)  $1.0 \leq \text{DP}1/\text{DP}5 \leq 4.0$

(カ)  $(\text{DP}2 - \text{DP}4)/\text{DP}3 \leq 1.0$

但し、

DS1：走査型電子顕微鏡(SEM)により調べた1次粒子の長径の平均粒子径( $\mu\text{m}$ )

DS2：上記顕微鏡により調べた1次粒子の短径の平均粒子径( $\mu\text{m}$ )

DP1：光透過式粒度分布測定機(島津製作所製SA-C P3)を用いて測定した粒度分布において、大きな粒子径側から起算した重量累計10%の時の粒子径( $\mu\text{m}$ )

DP2：上記測定機を用いて測定した粒度分布において、大きな粒子径側から起算した重量累計25%の時の粒子径( $\mu\text{m}$ )

DP3：上記測定機を用いて測定した粒度分布において、大きな粒子径側から起算した重量累計50%の時の粒子径( $\mu\text{m}$ )

DP4：上記測定機を用いて測定した粒度分布において、大きな粒子径側から起算した重量累計75%の時の粒子径( $\mu\text{m}$ )

DP5：上記測定機を用いて測定した粒度分布において、大きな粒子径側から起算した重量累計90%の時の粒子径( $\mu\text{m}$ )

【請求項2】 DS1/DS2が下記の範囲である炭酸カルシウムである請求項1記載の合成樹脂用ブロッキング防止剤； $1 \leq \text{DS}1/\text{DS}2 \leq 3$

【請求項3】 合成樹脂用が合成樹脂フィルム用である請求項1記載の合成樹脂用ブロッキング防止剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特定の形態及び粒度分布を有する炭酸カルシウムからなる合成樹脂用ブロッキング防止剤に関し、その目的とするところは、ポリオレフィン、ポリエステル等の合成樹脂用ブロッキング防止剤として使用して、例えば合成樹脂フィルム等のブロッキングに対し優れた防止能を示す素材を提供することにある。

## 【0002】

【従来の技術】合成樹脂は各種工業用途に広く利用されている。中でも工業的に製造されているポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略す)は優れた物理的・化学的特性を有しており、繊維、

フィルム、その他の成形品として広く使用されている。例えばフィルム分野においては、オーディオテープ、ビデオテープ等の磁気テープ、コンデンサー用、写真用、包装用、OHP用等に用いられている。

【0003】ポリエステルフィルムにおいては、その滑り性や耐削れ性がフィルムの製造工程及び各用途における加工工程の作業性の良否、更にはその製品品質の良否を左右する大きな原因となっている。これら滑り性や耐削れ性が不十分な場合、例えばポリエステルフィルム表面に磁性層を塗布し、磁気テープとして用いる場合には、磁性層塗布時におけるコーティングロールとフィルム表面との摩擦が激しく、またこれによるフィルム表面の摩擦も激しく、極端な場合はフィルム表面へのしわ、擦傷等が発生する。また磁性層塗布後のフィルムをスリットしてオーディオ、ビデオ、またはコンピューター用テープ等に加工した後も、リールやカセット等からの引出し、巻き上げその他の操作の際に、多くのガイド部、再生ヘッド等との間で摩擦が著しく生じ、擦傷、歪の発生、更にはポリエステルフィルム表面の削れ等による白粉状物質を析出させる結果、磁気記録信号の欠落、即ちドロップアウトの大きな原因となることが多い。

【0004】従来、ポリエステルの摩擦係数を低下させる方法としては、ポリエステル中に無機微粒子を含有せしめ、成形品の表面に微細で適度な凹凸を与えて成形品の表面滑性を向上させる方法が数多く提案されているが、微粒子とポリエステルとの親和性が充分でなく、フィルムの透明性、耐摩擦性がいずれも満足すべきものではなかった。これらポリエステルフィルムの表面の凹凸を形成する粒子は、その大きさが大きいほど滑り性の改良効果が大であるのが一般的であるが、磁気テープ、特にビデオ用の如き精密用途には、その粒子が大きいこと自体がドロップアウト等の欠点発生の原因ともなり得るため、フィルム表面の凹凸はできるだけ微細である必要があり、これら相反する特性を同時に満足すべき要求がなされているのが現状である。

【0005】また、これら無機微粒子とポリエステル中での分散性をよくするため、無機化合物微粒子のグリコールスラリーを調製し、ポリエステルの製造工程に添加することが行なわれるが、これら無機微粒子はグリコール中での分散性及び分散安定性が良好であるとはいえず、無機微粒子を懸濁させたグリコールを長期間保存した場合、無機化合物が沈降沈澱し、固いハードケーキを形成し、再分散が困難となること、更にグリコール中やポリエステルの製造時に無機微粒子が凝集してしまうという欠点もある。ポリマー中に凝集粗大粒子が存在すると、紡糸時に糸切れの原因となったり、フィルムにおいては粗大突起、フィッシュアイ等の原因となり、特に磁気テープ用フィルムに使用する場合には、ドロップアウトやS/N比の低下を引き起こすため、凝集粗大粒子の生成しない微粒子の開発が待たれている。

【0006】一方、ポリエステルと同様にポリオレフィンも、各種用途の工業製品として広く利用されており、特にポリプロピレンフィルム等の二軸延伸ポリオレフィンフィルムは各種の包装用材料として最も汎用されているものである。この種のポリオレフィンフィルムは周知のように粘着性があるためブロッキングを起こし易く、そのためにフィルムの製造及び更にその高次加工における作業性を損なうのみならず、他方そのフィルムを使用して例えば梱包や包装する場合には袋の口開き不良などのトラブルを生じ易い。従って通常この種のフィルムは耐ブロッキング処理がなされており、ブロッキング防止剤としては微粉末珪酸、ゼオライト、炭酸カルシウム、あるいはカオリンクレイが代表的である。

【0007】また、ポリオレフィンフィルムの品質特性として透明性の優れていることが要求されるが、この透明性と耐ブロッキング性とは相矛盾する品質特性であり、ポリオレフィンフィルムの耐ブロッキング性を良好化せしめるために多量のブロッキング防止剤を使用した場合、使用量の増加にともないポリオレフィンフィルムの透明性が低下するという関係にあって、これら耐ブロッキング性と透明性を共に効果的に満足しうるための改質用添加剤としては、従来の無機粉末はいずれも欠点があった。

【0008】例えば、従来から使用されているカオリンクレイは、粒子形状が板状構造を有しているため、ポリオレフィンフィルムのブロッキング防止剤として使用して、ポリオレフィンフィルム表面に充分な凹凸を形成することができないため、多量に使用しないと良好な耐ブロッキング性を得ることができず、その結果透明性において不十分なポリオレフィンフィルムしか得られなかった。同様に微粉末珪酸を用いた場合、その基本粒子が極めて微小であるため、透明性の観点からは良好なポリオレフィンフィルムが得られるものの、多量に使用してもポリオレフィンフィルム表面に充分な凹凸を形成することができないため、ブロッキング防止機能の観点からは充分なポリオレフィンフィルムが得られなかった。また、ゼオライト粉末を用いた場合、カオリンクレイ、微粉末珪酸と比較し、比較的良好な透明性、耐ブロッキング性を有するポリオレフィンフィルムが得られるものの、ゼオライトは周知のように結晶水を有するために、合成樹脂の成形、フィルム化の際の加熱条件において、結晶水の離脱に伴う発泡現象がしばしば生じて欠陥商品を与えることがある。この欠陥はゼオライトを加熱処理していわゆるゼオライト水を除いて無水の活性化ゼオライトにした場合でも、この水は容易に再吸着してしまうので、実質的には、フィルム化工程における水の影響を除くことは不可能であった。

【0009】さらにまた、従来使用された炭酸カルシウムを使用した場合、炭酸カルシウムには結晶水が無いため結晶水の離脱に伴う発泡現象は皆無であるものの、炭

酸カルシウムは元来凝集力が強く一次粒子が多数凝集した二次粗大粒子を形成しやすいため、良好な耐ブロッキング性と透明性を共に具備するポリオレフィンフィルム用のブロッキング防止剤として改善すべき問題点があった。

【0010】一般に、炭酸カルシウムはその原因となる石灰石が日本国内で豊富に産出するため、製紙、塗料、ゴム、プラスチック等の填剤として多方面の分野に利用されている。この炭酸カルシウムは一般に重質炭酸カルシウムと沈降製炭酸カルシウム（合成炭酸カルシウム）の2種に大別される。

【0011】重質炭酸カルシウムは石灰石を機械的に粉碎し、該粉碎物を分級することにより、各種グレードに類別し調製される炭酸カルシウムであり、比較的安価に製造できる特徴を有している反面、現在の分級技術では粗大粒子と微小粒子の完全な分級は不可能であり、その結果粒度分布がブロードであり、且つ一定以上の微細度を有する炭酸カルシウムは現在の粉碎分級技術では製造できないという欠点を有しているため、ポリオレフィンフィルム等の合成樹脂フィルムのブロッキング防止剤としては不適であった。

【0012】一方、合成炭酸カルシウムの工業的製造方法としては、炭酸ガス法が広く採用されている。この炭酸ガス法とは、天然に産する石灰石を焼成することにより生石灰（酸化カルシウム）を得、この生石灰と水を反応させ石灰乳（水酸化カルシウムの水懸濁液）を得、この石灰乳に石灰石を焼成する際発生する炭酸ガスを導通し反応させることにより炭酸カルシウムを得る方法である。この炭酸ガス法で製造される合成炭酸カルシウムは、元来一次粒子間の凝集力が非常に強いものであり、一次粒子が多数凝集して大きな二次粒子（一次粒子の粗大凝集体）を形成しており、この二次粒子のスラリーは、長時間強力に攪拌を続けても、ほぼ一次粒子にまで分散させることは不可能であるとされている。このような一次粒子の凝集体を多数含有する合成炭酸カルシウムを、各種用途の填料又は顔料として使用した場合、二次粒子があたかも一次粒子のような挙動を示すため、分散不良、強度の低下、光沢の低下、流動性の悪化等、良好な物性が得られず、本来一次粒子を配合した場合の様な配合効果が得られない。また同様に、このように多数の凝集体を含有する合成炭酸カルシウムに、無機系又は有機系の表面処理剤を処理しても二次粒子表面のみが処理されるにすぎず、充分な効果を発揮するに至らない。

【0013】現在まで、これら一次粒子凝集体を分散させる方法は幾多報告されているが、一般にボールミル、サンドグライNDERミル等により、強力に粉碎破壊する方法が採用されている。しかしながら、このような方法は強大なエネルギーを使用した摩砕粉碎であるため、凝集体の分散が行なわれると同時に一次粒子の破壊も行なわれ、その結果表面状態の非常に不安定な、しかも希望

5

する一次粒子径よりさらに小さな粒子と、分散が不完全な二次凝集粒子とが混在し、粒度の分布が幅広くなってしまうため、好ましい方法であるといいがたい。また、このようなサンドグラインダー等の湿式粉碎機には、通常粉碎用メディアとして微少なガラスビーズが用いられるが、炭酸カルシウムの粉碎破壊工程時これらガラスビーズ表面も粉碎破壊されるため、分散処理後の炭酸カルシウム中に $20\mu\text{m}$ 前後の粗大ガラス片が多数混入することになり、例えば $15\mu\text{m}$ 前後の厚みの薄物フィルムの充填剤として使用するような炭酸カルシウムをこのような湿式粉碎方法を用いて分散調製することは好ましくない。以上の理由から、従来の合成炭酸カルシウムもポリオレフィンフィルム等の合成樹脂フィルムのブロッキング防止剤としては充分なものではなかった。

## 【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような上記の事実に鑑み、ポリオレフィンフィルム等の合成樹脂に良好な耐ブロッキング性、良好な透明性を付与し、且つフィルム化工程等における発泡現象を起こさないブロッキング防止剤を提供するものである。

## 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決せんとして鋭意検討を重ねた結果、特定の粒子径、特定の粒度内容を有する炭酸カルシウムが所期の目的のブロッキング防止剤としての機能を有していることを見だし、本発明を完成した。

【0016】即ち、本発明は、下記（ア）、（イ）、（ウ）、（エ）、（オ）、（カ）の要件を共に具備する炭酸カルシウムからなる合成樹脂用ブロッキング防止剤である。

（ア） $0.1\mu\text{m} \leq \text{DS1} \leq 10\mu\text{m}$

（イ） $0.033\mu\text{m} \leq \text{DS2} \leq 10\mu\text{m}$

（ウ） $\text{DP3} / \text{DS1} \leq 1.25$

（エ） $1.0 \leq \text{DP2} / \text{DP4} \leq 2.5$

6

（オ） $1.0 \leq \text{DP1} / \text{DP5} \leq 4.0$

（カ） $(\text{DP2} - \text{DP4}) / \text{DP3} \leq 1.0$

但し、

DS1：走査型電子顕微鏡（SEM）により調べた1次粒子の長径の平均粒子径（ $\mu\text{m}$ ）

DS2：上記顕微鏡により調べた1次粒子の短径の平均粒子径（ $\mu\text{m}$ ）

DP1：光透過式粒度分布測定機（島津製作所製SA-CP3）を用いて測定した粒度分布において、大きな粒子径側から起算した重量累計10%の時の粒子径（ $\mu\text{m}$ ）

DP2：上記測定機を用いて測定した粒度分布において、大きな粒子径側から起算した重量累計25%の時の粒子径（ $\mu\text{m}$ ）

DP3：上記測定機を用いて測定した粒度分布において、大きな粒子径側から起算した重量累計50%の時の粒子径（ $\mu\text{m}$ ）

DP4：上記測定機を用いて測定した粒度分布において、大きな粒子径側から起算した重量累計75%の時の粒子径（ $\mu\text{m}$ ）

DP5：上記測定機を用いて測定した粒度分布において、大きな粒子径側から起算した重量累計90%の時の粒子径（ $\mu\text{m}$ ）

【0017】本発明における光透過式粒度分布測定機による粒子径の計測は、下記の要領で測定計算されたものである。

測定機種：島津製作所SA-CP3

測定方法：

溶媒：イオン交換水にポリアクリル酸ソーダ0.004

重量%溶解させた水溶液

予備分散：超音波分散100秒

測定温度： $27.5^\circ\text{C} \pm 2.5^\circ\text{C}$

計測方法：以下の計算例の通りとする。

粒度分布測定結果 (一例)

粒径 ( $\mu\text{m}$ )	重量累計%
8.00~6.00	0.0
8.00~5.00	1.0
8.00~4.00	3.0
8.00~3.00	6.0
8.00~2.00	11.0
8.00~1.00	18.0
8.00~0.80	28.0
8.00~0.60	42.0
8.00~0.50	58.0
8.00~0.40	72.0
8.00~0.30	82.0
8.00~0.20	89.0
8.00~0.15	94.0
8.00~0.10	97.0
8.00~0.08	99.0
8.00~0.06	100.0
8.00~0.00	100.0

上記粒度分布測定結果から計算したDP 1, 2, 3, 4, 5は以下の通りとなる;

$$DP 1 = 2.00 + (11.0 - 10.0) \times (3.00 - 2.00) \div (11.0 - 6.0) = 2.20$$

$$DP 2 = 0.80 + (28.0 - 25.0) \times (1.00 - 0.80) \div (28.0 - 18.0) = 0.86$$

$$DP 3 = 0.50 + (58.0 - 50.0) \times (0.60 - 0.50) \div (58.0 - 42.0) = 0.55$$

$$DP 4 = 0.30 + (82.0 - 75.0) \times (0.40 - 0.30) \div (82.0 - 72.0) = 0.37$$

$$DP 5 = 0.15 + (94.0 - 90.0) \times (0.20 - 0.15) \div (94.0 - 89.0) = 0.19$$

本発明のDSの測定には、日立製作所製走査型電子顕微鏡を使用した。

【0018】本発明の合成樹脂用ブロッキング防止剤において、DS 1及びDS 2は $0.1 \mu\text{m} \leq DS 1 \leq 10 \mu\text{m}$ 、 $0.033 \mu\text{m} \leq DS 2 \leq 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \mu\text{m} \leq DS 1 \leq 5 \mu\text{m}$ 、 $0.033 \mu\text{m} \leq DS 2 \leq 5 \mu\text{m}$ であればよく、合成樹脂の種類、用途、その他要求される物性により任意に選択される。例えばオーディオ、ビデオ用等の磁気テープ等のより高度の物性を要求される分野においては、DS 1及びDS 2は $2 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また、包装用等の用途に使用されるポリオレフィンフィルムには、 $1 \mu\text{m} \leq DS 1 \leq 5 \mu\text{m}$ 、 $0.5 \mu\text{m} \leq DS 2 \leq 5 \mu\text{m}$ が特に好適である。DS 1及びDS 2が $10 \mu\text{m}$ を越える場合、例えばフィルム分野においてはフィルムの透明性を阻害するばかりでなく、フィルム表面に多数の粗大突起が存在することになり、フィルム表面の平滑性が著しく悪化し好ましくない。一方、DS 1が $0.1 \mu\text{m}$ 未満、及びDS 2が $0.033 \mu\text{m}$ 未満の場合、多量に使用しても十分な耐ブロッキング性を合成樹脂に付与できるブロッキング防止剤は得られない。

【0019】本発明のブロッキング防止剤の形状に関し

ては特に限定は無いが、一般に偏平な板状構造を有するブロッキング防止剤は、その形状効果から十分なブロッキング防止効果を得るためには多量のブロッキング防止剤を使用する必要が生じ、フィルム等の透明性、柔軟性を損なう恐れがあるため、ブロッキング防止剤に関する関数であるDS 1/DS 2については、 $1 \leq DS 1/DS 2 \leq 3$ の範囲にあるのが好ましく、より好ましくは $1 \leq DS 1/DS 2 \leq 2$ 、さらに好ましくは $1 \leq DS 1/DS 2 \leq 1.5$ である。

【0020】ブロッキング防止剤の分散状態に関する関数であるDP 3/DS 1及び $(DP 2 - DP 4)/DP 3$ は、 $DP 3/DS 1 \leq 1.25$ 、 $(DP 2 - DP 4)/DP 3 \leq 1.0$ であればよく、 $DP 3/DS 1$ が1.25を越える場合、及び $(DP 2 - DP 4)/DP 3$ が1.0を越える場合、ブロッキング防止剤が多数の二次粒子によって構成されることになり、合成樹脂成形物の性能の設計の観点から好ましくなく、例えばフィルム分野においては、このようなブロッキング防止剤によって得られるフィルム表面の凹凸の大きさも不均一となり、十分な耐ブロッキング性を有するフィルムが得られない。従って高度な工業用途に利用されるポリオレフィン等には $(DP 2 - DP 4)/DP 3$ は0.5以下が好ま

しく、また、オーディオ、ビデオ用等の磁気テープ等のより高度の物性を要求される分野においては、 $(DP2 - DP4) / DP3$ は0.35以下が特に好ましい。

【0021】ブロッキング防止剤の粒度構成に関する関数である $DP2 / DP4$ 及び $DP1 / DP5$ は、 $1.0 \leq DP2 / DP4 \leq 2.5$ 、 $1.0 \leq DP1 / DP5 \leq 4.0$ であればよく、さらに高度な物性が要求される用途には、 $1.0 \leq DP2 / DP4 \leq 2.0$ 、 $1.0 \leq DP1 / DP5 \leq 3.0$ であることが好ましい。 $DP2 / DP4$ が2.5を越える場合、及び $DP1 / DP5$ が4.0を越える場合、粒度分布幅がブロードになり、ブロッキング防止能に不必要な微小粒子及びフィルム等合成樹脂成形物表面の粗大突起の原因となる粗大粒子の含有率が多くなるため、充分な耐ブロッキング性と良好な透明性を合成樹脂フィルム等の合成樹脂成形物に付与できるブロッキング防止剤は得られない。

【0022】本発明の使用する炭酸カルシウムの結晶形に関しては特別の限定はなく、六方晶系のカルサイト型結晶、斜方晶系のアラゴナイト結晶、及び擬六方晶系のバテライト型結晶の1種又は2種以上を用いることができるが、粒子の形状の均一性、粒子の分散性等の観点から立方形状、球状のカルサイト型炭酸カルシウム及び球状のバテライト型炭酸カルシウムが好適である。

【0023】本発明に使用できる炭酸カルシウムの製造方法としては、例えば粒子形状を制御する反応緩衝剤（例えば硫酸ナトリウム）を溶存する炭酸イオン溶液（例えば炭酸ナトリウム）とカルシウム溶液（例えば塩化カルシウム）とを混合し、混合液の反応過程で結晶成長停止剤（例えば水酸化ナトリウム）を添加して粒子径を制御し、反応条件を制御することにより、任意の粒子径の立方形状のカルサイト型炭酸カルシウム又は球状バテライト型炭酸カルシウムを調製することが可能である。また、特定量の生石灰又は消石灰と特定量の水を含む生石灰又は消石灰のメタノール懸濁液に、炭酸ガスを導通し炭酸化反応を行い、炭酸化反応途中の特定時点で反応系内の温度を特定の温度に調整し、炭酸化反応開始から反応系内の導電率が特定の値に到達する時間を特定化することにより、任意の粒子径を有する球状又は楕円球状バテライト炭酸カルシウムを製造することが可能である。

【0024】しかし乍ら、本発明の目的を達成する炭酸カルシウムは、前述の製造方法に特に限定されるわけではなく、上記（ア）～（カ）の要件を共に具備する炭酸カルシウムであればさしつかえないことは言うまでもない。

【0025】本発明に使用する炭酸カルシウムは、粒子の分散性、安定性等をさらに高めるために、有機酸、例えば脂肪酸、樹脂酸、アクリル酸、シュウ酸、クエン酸等の有機酸、酒石酸、磷酸、縮合磷酸、フッ酸等の無機酸、それらのポリマー、それらの塩、又はそれらのエス

テル類等の表面処理剤、界面活性剤等の分散剤、チタネート系カップリング剤、シランカップリング剤等のカップリング剤等で、常法に従い表面処理された後使用されるのが好ましい。

【0026】本発明のブロッキング防止剤に適用できる合成樹脂及び合成樹脂成形品の種類としては特別な制限は無いが、特にポリオレフィンやポリエステルフィルムに好適である。ポリオレフィンとしては透明かつ結晶性の自己支持性フィルム形成能を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば炭素数2～12程度の $\alpha$ -オレフィンの結晶性単独重合体、2種以上の結晶性共重合体、具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、エチレン-プロピレンランダム又はブロック共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-ヘキセン共重合体などを挙げることができる。中でも、ポリプロピレンやプロピレン過半重量のプロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの重合体が好ましく、特にエチレン含量が0～6重量%のプロピレン重合体が良い。また、これらのポリオレフィンは結晶性であり、アイソタクティックインデックス（I I）が通常40以上、中でも60以上、特に90以上のものが適する。更に、成形できるものである限り用いられるが、通常はメルトフローレート（MFR）が0.01～100g/10分、中でも0.1～50g/10分、特に0.5～10g/10分のものが好ましい。

【0027】また、ポリエステルとしては、芳香族ジカルボン酸を主たる酸成分とし、脂肪族グリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルであれば特に制限はない。かかるポリエステルは実質的に線状であり、そしてフィルム形成性、特に熔融成形によるフィルム形成性を有する。芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニルエタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルケンジカルボン酸、アンスラセンジカルボン酸等を挙げることができる。脂肪族グリコールとしては、例えばエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール等の如き炭素数2～10のポリメチレングリコールあるいはシクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオール等を挙げることができる。

【0028】本発明において、ポリエステルとしては例えばアルキレンテレフタレート及び／又はアルキレンナフタレートを主たる構成成分とするものが好ましく用いられる。かかるポリエステルのうちでも、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートはもちろんのこと、例えば全ジカルボン酸成分の80モル%以上がテレフタル酸及び／又は2,6-ナフ

タレンジカルボン酸であり、全グリコール成分の80モル%以上がエチレングリコールである共重合体が好ましい。その際、全酸成分の20モル%以下はテレフタル酸及び/又はナフタレンジカルボン酸以外の上記芳香族ジカルボン酸であることができ、また例えばアジピン酸、セバチン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等であることができる。また全グリコール成分の20モル%以下は、エチレングリコール以外の上記グリコールであることができ、あるいは例えばヒドロキノン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の如き芳香族ジオール；1, 4-ジヒドロキシメチルベンゼンの如き芳香族を含む脂肪族ジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の如きポリアルキレングリコール（ポリオキアルキレングリコール）等であることもできる。

【0029】また、このポリエステルには、例えばヒドロキシ安息香酸の如き芳香族オキシ酸； $\omega$ -ヒドロキシカプリン酸の如き脂肪族オキシ酸等のオキシカルボン酸に由来する成分を、ジカルボン酸成分及びオキシカルボン酸成分の総量に対し20モル%以下で共重合或いは結合するものも含有される。更にこのポリエステルには実質的に線状である範囲の量、例えば全酸性分に対し2モル%以下の量で、3官能以上のポリカルボン酸又はポリヒドロキシ化合物、例えばトリメリット酸、ペンタエリスリトール等を共重合したものも含有される。他の合成樹脂としてナイロン66、ナイロン6の如きポリアミド、ポリ塩化ビニルの如き含ハロゲン含有重合体も適用可能である。

【0030】かかる合成樹脂にブロック防止剤として配合すべき本発明のブロック防止剤の添加量は、合成樹脂フィルムの場合、フィルムの用途、合成樹脂の種類等によって一様ではないが、多くの場合合成樹脂フィルム100重量部に対して0.01~3重量部が適当で、特に0.01~1重量部が好ましい。この理由は、下限値未満にあっては、添加量が少ないため目的とするブロック防止効果の発揮が不充分であると共に、合成樹脂に配合して均一に分散させる精度が低下するためであり、他方上限値を越えると、フィルムの透明性を損なうと共に添加量の割には耐ブロック性が向上せず、またフィルムの延伸性も低下することになり好ましくない。

【0031】本発明のブロック防止剤は、ポリオレフィン、ポリエステル等の合成樹脂に使用される他の添加剤、例えば顔料、染料、紫外線吸収剤、各種安定剤、酸化防止剤、遮光剤（例えばカーボンブラック、二酸化チタン等）、加工助剤、帯電防止剤等各種添加剤と併用できることはもちろん、必要に応じて他のブロック防止剤を一部本発明のブロック防止剤に併用しても差し支えない。

【0032】本発明にかかるブロック防止剤を用い

たフィルムを製造するにあたり、例えばポリオレフィン組成物は常法により二軸延伸処理することにより、作業性良く、発泡性がなく且つ透明性及び耐ブロッキング性の良好なフィルムを製造することができる。また、本発明のブロッキング防止剤は、繊維、シート等の合成樹脂の成形品等のブロッキング防止剤としても好適であり、またポリエステルフィルム等の合成樹脂製トレーシングペーパーの表面改質剤、充填剤としても好適に利用できる。

#### 10 【0033】

【実施例】以下、実施例、比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

#### 実施例1

1. 0 mol/リットルの炭酸ナトリウム水溶液20リットルと0.2 mol/リットルの硫酸ナトリウム水溶液20リットルの混合溶液を反応槽内で攪拌しつつ、これに0.8 mol/リットルの塩化カルシウム水溶液20リットルを毎秒0.4リットルの投入速度で投入し、攪拌して炭酸化反応させた後、反応系内のpHが11.0に達した時点で反応系のpHが12.0になるよう水酸化ナトリウムを添加し、その後5分間攪拌し反応を完結せしめた。反応前後の液温はそれぞれ17.2℃、17.0℃に調整した。その後、常法に従い脱水し、脱水ケーキをイオン交換水で十分に洗浄後、得られた炭酸カルシウムに対し0.5重量%に相当する表面処理剤（ステアリン酸ナトリウム）を攪拌条件下表面処理した後乾燥を行い、炭酸カルシウム粉体からなるブロッキング防止剤を得た。得られた炭酸カルシウム粉体はX線回折測定の結果、100%バテライト型炭酸カルシウムであり、SEMで観察の結果、粒子径0.8~3  $\mu$ mの立方形状の炭酸カルシウムであった。本実施例で得られた炭酸カルシウムの形態、分散度、粒子径に関わる特徴値を表2に示す。

#### 【0034】実施例2

塩化カルシウム水溶液の投入速度を毎秒0.5リットルに変更することを除き他は実施例1と同様の方法で、炭酸カルシウム粉体からなるブロッキング防止剤を得た。得られた炭酸カルシウム粉体はX線回折測定の結果、100%カルサイト型炭酸カルシウムであり、SEMで観察の結果、粒子径1~4  $\mu$ mの立方形状の炭酸カルシウムであった。本実施例で得られた炭酸カルシウムの形態、分散度、粒子径に関わる特徴値を表2に示す。

#### 【0035】実施例3

塩化カルシウム水溶液の投入速度を毎秒0.667リットルに変更することを除き他は実施例1と同様の方法で、炭酸カルシウム粉体からなるブロッキング防止剤を得た。得られた炭酸カルシウム粉体はX線回折測定の結果、100%カルサイト型炭酸カルシウムであり、SEMで観察の結果、粒子径1~6  $\mu$ mの立方形状の炭酸カ

ルシウムであった。本実施例で得られた炭酸カルシウムの形態、分散度、粒子径に関わる特数値を表2に示す。

#### 【0036】実施例4

0.7 mol/リットルの炭酸ナトリウム水溶液20リットルと0.2 mol/リットルの硫酸ナトリウム水溶液20リットルの混合溶液を反応槽内で攪拌しつつ、これに0.53 mol/リットルの塩化カルシウム水溶液20リットルを毎秒0.33リットルの投入速度で投入し、攪拌して炭酸化反応させた後、反応系内のpHが10.7に達した時点で反応系のpHが12.0になるよう水酸化ナトリウムを添加し、その後5分間攪拌し反応を完結せしめた。反応前後の液温はそれぞれ17.2℃、17.0℃に調整した。その後、常法に従い脱水し、脱水ケーキをイオン交換水で十分に洗浄後、得られた炭酸カルシウムに対し1.5重量%に相当する表面処理剤（アクリル酸とメタクリル酸ブチルの各々の重量比が70:30の共重合体であり、アクリル酸部分が有する全カルボキシル基の20%がアンモニウム塩になっているもの）を攪拌条件下表面処理し、その後スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥を行い、炭酸カルシウム粉体からなるブロッキング防止剤を得た。得られた炭酸カルシウム粉体はX線回折測定の結果、88%バテライト型炭酸カルシウム、12%カルサイト型炭酸カルシウムであり、SEMで観察の結果、粒子径0.8~4 μmの球状の炭酸カルシウム及び立方形状の炭酸カルシウムであった。本実施例で得られた炭酸カルシウムの形態、分散度、粒子径に関わる特数値を表2に示す。

#### 【0037】比較例1

消石灰に水を加え調製された水酸化カルシウム濃度が3重量%の石灰乳に、ミルクカゼインを各々石灰乳中の水酸化カルシウムに対し20重量%溶解せしめ、その後該石灰乳を3℃に調整した後、石灰乳中の水酸化カルシウム1モルに対し0.822リッター/分の導通速度で炭酸ガスを導通し炭酸化反応を行い、pH6.5で炭酸化反応を終了した。炭酸化反応終了後24時間静置し、その後、常法により脱水し、得られた脱水ケーキを80℃で乾燥させ、炭酸カルシウム粉体からなるブロッキング防止剤を得た。得られた炭酸カルシウム粉体はX線回折測定の結果、95%バテライト型炭酸カルシウムであった。本比較例で得られたブロッキング防止剤の形態、分散度、粒子径に関わる特数値を表3に示す。

#### 【0038】比較例2

温度15℃、比重1.070の石灰乳7.2 m<sup>3</sup>にCO<sub>2</sub>濃度25%の炉ガス（以下、CO<sub>2</sub>ガスと略す）を20 m<sup>3</sup>/minの流速で導通し炭酸化反応を完結した。炭酸化反応終了後、系の温度50±5℃、pHをCO<sub>2</sub>ガス及び石灰乳を用いて10±0.5に調製し、24時間攪拌し、粘度2000 cpsの粘稠な沈降製炭酸カルシウム水分散体を得た。50±5℃に調製した該沈降製炭酸カルシウム水分散体（固形分濃度14.9%）4 m<sup>3</sup>に比重

1.070の石灰乳を0.6 m<sup>3</sup>/hrの流量で滴下し、同時にCO<sub>2</sub>ガスを導通し系のpHが10±0.5で攪拌条件下炭酸化反応を行った。石灰乳の滴下総量が56 m<sup>3</sup>に達した時石灰乳の滴下を中止し、系のpHが7.0までCO<sub>2</sub>ガスを導通し、得られた炭酸カルシウムに対し0.5重量%に相当する表面処理剤（ステアリン酸ナトリウム）を攪拌条件下表面処理した後脱水乾燥を行い、炭酸カルシウム粉体からなるブロッキング防止剤を得た。得られた炭酸カルシウム粉体はX線回折測定の結果、100%カルサイト型炭酸カルシウムであり、SEMで観察の結果、粒子径0.8~3 μmの立方形状の炭酸カルシウムであった。本比較例で得られた炭酸カルシウムの形態、分散度、粒子径に関わる特数値を表3に示す。

#### 【0039】比較例3

重質炭酸カルシウム（スーパー1700：丸尾カルシウム株式会社製）粉体を50℃の温水に懸濁させ、固形分濃度15重量%の炭酸カルシウム温水懸濁液を得た後、炭酸カルシウムに対し0.5重量%に相当する表面処理剤（ステアリン酸ナトリウム）を攪拌条件下表面処理した後脱水乾燥を行い、炭酸カルシウム粉体からなるブロッキング防止剤を得た。得られた炭酸カルシウム粉体はX線回折測定の結果、100%カルサイト型炭酸カルシウムであり、SEMで観察の結果、粒子径0.3~9 μmの不定形状の炭酸カルシウムであった。本比較例で得られた炭酸カルシウムの形態、分散度、粒子径に関わる特数値を表3に示す。

#### 【0040】応用例A

上記実施例1~4及び比較例1~3により調製されたブロッキング防止剤、及び比較としてブロッキング防止剤として市販されているA型ゼオライト、カオリンクレー、合成シリカを用いて、下記のとおりでポリプロピレン組成物を調製し、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得、その品質を評価した。その結果は、表1に示すとおりであった。

#### 【0041】フィルムの製造

メルトフローレートが1.9 g/10分であるポリプロピレン樹脂100重量部に酸化防止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.10重量部、イルガノックス1010（商品名、チバガイギー製）0.02重量部、塩酸キャッチ剤としてステアリン酸カルシウム0.05重量部、及び本発明にかかるブロッキング防止剤を0.08重量部又は0.15重量部添加し、スーパーミキサーで混合後押し出し機でペレット化した。このペレットを押し出し機を用いてシート状フィルムにし、縦方向5倍、横方向10倍に延伸して最終的に厚さ30 μmの延伸フィルムを得た。延伸フィルムの一側には、コロナ放電処理を施した。

【0042】これらの二軸延伸フィルムについて、透明性、ブロッキング性及び発泡性を測定した。フィルム透明性はASTM-D-1003に準拠して、フィルムを



4枚重ねて測定した。フィルムのブロッキング性は、2枚のフィルムの接触面積が $10\text{ cm}^2$ となるように重ねて、2枚のガラス板の間におき、 $50\text{ g/cm}^2$ の荷重をかけて $40^\circ\text{C}$ の雰囲気中に7日間放置後、ショッパー型試験機を用いて、引っ張り速度 $500\text{ mm/分}$ にて引き剥して、その最大荷重を読みとって評価した。またフィルムの発泡性は樹脂100重量部〔ポリエチレン(SMA-110)〕に試料1重量部の混合組成物を $170^\circ\text{C}$ で5分間ロールで混練りし、ついで $170^\circ\text{C}$ で4分間厚さ $1\text{ mm}$ にプレス成形して試料板を得る。試料板をガラス板\*10

\*でサンドイッチ層のごとくはさみ、加熱オープン中で $230^\circ\text{C}$ において1時間放置して発泡状態を観察した。発泡性の評価は、下記の基準により目視判定し4段階で評価した。

1: ブランクと同じく全く発泡しない

2: 僅かに発泡する

3: かなり発泡する

4: 著しく発泡する

【0043】

【表1】

ブロッキング防止剤		フィルム品質		
種 類	添加量 重量部	透明性 %	ブロッキング性 $\text{g}/10\text{ cm}^2$	発泡性
実施例1のブロッキング防止剤	0.08	8.4	20	1
実施例2のブロッキング防止剤	0.08	9.6	20	1
実施例3のブロッキング防止剤	0.08	10.4	10	1
実施例4のブロッキング防止剤	0.08	8.9	20	1
比較例1のブロッキング防止剤	0.08	23.6	30	2
比較例2のブロッキング防止剤	0.08	16.7	90	1
比較例3のブロッキング防止剤	0.15	18.9	100	1
A型ゼオライト	0.08	14.6	120	3
合成シリカ	0.15	13.7	1050	4
カオリンクレー	0.15	19.8	650	3
ブランク	—	2.0	2400	1

#### 【0044】実施例5

活性度が82の粒状生石灰(試薬特級)を乾式粉碎機(コロプレックス; 商品名、アルピネ社製)で粉砕し、得られた生石灰粉末をメタノール中に投入し、200メッシュの篩を用いて粗粒を除去した後、生石灰としての固形分濃度20%の生石灰のメタノール懸濁液を調製した。該メタノール懸濁液を湿式粉碎機(ダイノミルPILOT型; 商品名、WAB社製)により解砕処理し、生石灰のメタノール懸濁液分散体D<sub>1</sub>を調製した。この生石灰のメタノール懸濁液分散体D<sub>1</sub>にメタノールを追加添加し、生石灰濃度が3.0重量%となるように希釈し、さらに生石灰に対し11倍相当モルの水を添加し、メタノール-生石灰-水の混合系M<sub>1</sub>を調製した。200gの生石灰を含有する該混合系M<sub>1</sub>を $42^\circ\text{C}$ に調整した後、攪拌条件下該混合系中に炭酸ガスを生石灰1モル当り $0.082\text{ mol/min}$ の導通速度で導通し、炭酸化反応を開始した。炭酸化反応開始5分後に系内の導電率が極大点に達し、該極大点における系内温度は $45^\circ\text{C}$ になるよう調節した。その後も炭酸化反応を継続し、炭酸化反応開始19分後に系内の導電率が $100\text{ }\mu\text{S/cm}$ に達した時点で炭酸ガスの供給を停止し、炭酸化反応を停止した。得られた炭酸カルシウムはX線回折測定の結果、

100%バテライト型の楕円球状炭酸カルシウムであった。

【0045】上記方法によって調製されたメタノールと水と炭酸カルシウムの混合系M<sub>2</sub>に、炭酸カルシウムに対し1.5重量%に相当する表面処理剤(アクリル酸とメタクリル酸ブチルの各々の重量比が70:30の共重合体であり、アクリル酸部分が有する全カルボキシル基の20%がアンモニウム塩になっているもの)を攪拌条件下表面処理し、その後エチレングリコールを添加し、エチレングリコールとメタノールと水と炭酸カルシウムの混合系M<sub>3</sub>を調製した。該混合系をロータリーエバポレーターを用いてフラッシングし、該混合系からメタノールと水を除去せしめ、ブロッキング防止剤のエチレングリコールスラリーを調製した。該エチレングリコール中の水の残存率は0.5重量%、炭酸カルシウムの固形分濃度は20.0重量%であった。該エチレングリコール中のブロッキング防止剤の物性を表2に示す。

#### 【0046】実施例6

実施例5で使用したのと同じメタノール-生石灰-水の混合系M<sub>1</sub>を調製した。200gの生石灰を含有する該混合系M<sub>1</sub>を $42^\circ\text{C}$ に調整した後、攪拌条件下該混合系中に炭酸ガスを導通し、炭酸化反応を開始した。炭酸化

17

反応開始13分後に系内pHが10.0になった時点で炭酸ガスの供給を停止した。炭酸ガス供給停止後も系内の攪拌を継続し、炭酸化反応開始20分後に系内のpHが9.7で攪拌を停止し、母材球状バテライト型炭酸カルシウムのメタノール-水懸濁液D<sub>2</sub>を得た。さらに1600gの生石灰を含有する前記混合系M<sub>1</sub>を採取し、該混合系を前述の母材球状バテライト型炭酸カルシウムのメタノール-水懸濁液D<sub>2</sub>中に滴下し、同時に炭酸ガスを導通せしめ炭酸化反応を行なった。該混合系M<sub>1</sub>の滴下速度は、生石灰量として毎分0.833g、炭酸化反応系内温度は41±1℃、炭酸化系内のpHは8.8±0.1に制御して炭酸化反応を行い、滴下炭酸化反応開始から約32時間後に滴下炭酸化反応を終了した。本実施例6によって調製された炭酸カルシウムは、X線回折測定の結果、100%バテライト構造を有する球状炭酸カルシウムであった。

【0047】上記方法によって調製されたメタノールと水と炭酸カルシウムの混合系M<sub>2</sub>に、実施例5で使用した表面処理剤を添加し、以下実施例5と同様の方法でブロッキング防止剤のエチレングリコールスラリーを調製した。該エチレングリコール中のブロッキング防止剤の物性を表3に示す。

#### 【0048】実施例7

実施例5で使用したのと同じメタノール-生石灰-水の混合系M<sub>1</sub>を調製した。200gの生石灰を含有する該混合系M<sub>1</sub>を42℃に調整した後、攪拌条件下該混合系中に炭酸ガスを導通し、炭酸化反応を開始した。炭酸化反応開始15分後に系内pHが9.2になった時点で炭酸ガスの供給を停止した。炭酸ガス供給停止後も系内の攪拌を継続し、系内のpHが8.0で攪拌を停止し、母材球状バテライト型炭酸カルシウムのメタノール-水懸濁液D<sub>2</sub>を得た。さらに800gの生石灰を含有する前記混合系M<sub>1</sub>を採取し、該混合系を前述の母材球状バテライト型炭酸カルシウムのメタノール-水懸濁液D<sub>2</sub>中に滴下し、同時に炭酸ガスを導通せしめ炭酸化反応を行なった。該混合系M<sub>1</sub>の滴下速度は、生石灰量として毎分0.833g、炭酸化反応系内温度は41±1℃、炭酸化系内のpHは9.8±0.1に制御して炭酸化反応を行い、滴下炭酸化反応開始から約16時間後に滴下炭酸化反応を終了した。本実施例7によって調製された炭酸カルシウムは、X線回折測定の結果、100%バテライト構造を有する球状炭酸カルシウムであった。

【0049】上記方法によって調製されたメタノールと水と炭酸カルシウムの混合系M<sub>2</sub>に、実施例5で使用した表面処理剤を添加し、以下実施例5と同様の方法でブロッキング防止剤のエチレングリコールスラリーを調製した。該エチレングリコール中のブロッキング防止剤の物性を表3に示す。

#### 【0050】比較例4

実施例5で使用したのと同じメタノール-生石灰-水の

18

混合系M<sub>1</sub>を調製した。200gの生石灰を含有する該混合系M<sub>1</sub>を採取し、実施例5と同様の方法で調製された母材球状バテライト型炭酸カルシウムのメタノール-水懸濁液D<sub>2</sub>中に滴下し、同時に炭酸ガスを導通せしめ炭酸化反応を行なった。該混合系M<sub>1</sub>の滴下速度は、生石灰量として毎分0.833g、炭酸化反応系内温度は37±1℃、炭酸化系内のpHは11.7±0.1に制御して炭酸化反応を行い、滴下炭酸化反応開始から約240分後に滴下炭酸化反応を終了した。本比較例4によって調製された炭酸カルシウムは、X線回折測定の結果、86%バテライト構造を有する炭酸カルシウムであり、0.1μm以下の粒子径を有する非常に微細な炭酸カルシウムを多数含有する、粒子の大きさが不均一な炭酸カルシウムであり、また粒子形状も球状、板状、楕円球状炭酸カルシウムが混在する不均一な炭酸カルシウムであった。

【0051】上記方法によって調製されたメタノールと水と炭酸カルシウムの混合系M<sub>2</sub>に、実施例5で使用した表面処理剤を添加し、以下実施例5と同様の方法でブロッキング防止剤のエチレングリコールスラリーを調製した。該エチレングリコール中のブロッキング防止剤の物性を表4に示す。

#### 【0052】比較例5

実施例5と同様の方法で調製された母材球状バテライト型炭酸カルシウムのメタノール-水混合系M<sub>2</sub>にさらに水を添加し、母材球状バテライト型炭酸カルシウムの生石灰換算値に対し、水の量が35倍相当モル存在する、母材球状バテライト型炭酸カルシウムのメタノール-水懸濁液D<sub>2</sub>を調製した。また、実施例5で使用したのと同じ生石灰のメタノール懸濁液分散体にメタノールを追加添加し、生石灰濃度が3.0重量%となるように希釈し、さらに生石灰に対し35倍相当モルの水を添加し、メタノール-生石灰-水の混合系M<sub>1</sub>を調製した。1600gの生石灰を含有する該混合系M<sub>1</sub>を採取し、前述の母材球状バテライト型炭酸カルシウムの生石灰換算値に対し、水の量が35倍相当モル存在する、母材球状バテライト型炭酸カルシウムのメタノール-水懸濁液D<sub>2</sub>中に滴下し、同時に炭酸ガスを導通せしめ、実施例6と同じ滴下炭酸化条件下において炭酸化反応を行なった。本比較例5によって調製された炭酸カルシウムは、X線回折測定の結果、65%バテライト構造を有する炭酸カルシウムであり、大きな凝集物を多数混在した炭酸カルシウムであった。

【0053】上記方法によって調製されたメタノールと水と炭酸カルシウムの混合系M<sub>2</sub>に、実施例5で使用した表面処理剤を添加し、以下実施例5と同様の方法でブロッキング防止剤のエチレングリコールスラリーを調製した。該エチレングリコール中のブロッキング防止剤の物性を表4に示す。

#### 【0054】比較例6

生石灰に水を加え調製された比重1.035の石灰乳に、グリシン及びグルタミン酸（共にアミノ酸の一種）を各々石灰乳中の水酸化カルシウムに対し20重量%溶解せしめ、その後該石灰乳を20℃に調整した後、石灰乳中の水酸化カルシウム1モルに対し0.822リッター／分の導通速度で炭酸ガスを導通し炭酸化反応を行い、pH6.5で炭酸化反応を終了した。得られた炭酸カルシウムEは、X線回折測定の結果、100%バテライト型炭酸カルシウムであった。

【0055】上記方法によって調製された水と炭酸カルシウムの混合系に、実施例5で使用した表面処理剤を添加し、以下実施例5と同様の方法でブロッキング防止剤のエチレングリコールスラリーを調製した。該エチレングリコール中のブロッキング防止剤の物性を表4に示す。

#### 【0056】比較例7

生石灰に水を加え調製された石灰乳を、比重1.070、温度10℃に調製し、該石灰乳中に炭酸ガス濃度25重量%の炉ガスを20m<sup>3</sup>/minの導通速度で供給し、炭酸化反応を行い、pH6.5で炭酸化反応を終了した。該炭酸化反応の終了した炭酸カルシウムの水懸濁液の液温を70℃に調製し、120時間攪拌した。このようにして調製された炭酸カルシウムは、カルサイト型の炭酸カルシウムであり、走査型電子顕微鏡写真による1次粒子径は0.5μmであった。この炭酸カルシウムの水懸濁液を常法に従い脱水し、得られた脱水ケーキにポリアクリル酸ソーダを炭酸カルシウム固形分に対し1.5重量%添加し、強力で攪拌することにより、固形分濃度45重量%の炭酸カルシウムの水スラリーを得た。該水スラリーを、60cc/minの流量で繰り返し6回、湿式粉碎機（ダイノミルPilot型、WAB社製、メディア充填率80%、メディア0.6~0.9mm、回転数1500rpm）を通過せしめ湿式粉碎を行い、凝集体の分散を行なった。

【0057】上記方法によって調製された水と炭酸カルシウムの混合系に、実施例5で使用した表面処理剤を添加し、以下実施例5と同様の方法でブロッキング防止剤のエチレングリコールスラリーを調製した。該エチレングリコール中のブロッキング防止剤の物性を表4に示す。

#### 【0058】応用例B

実施例4~6及び比較例4~7で調製されたブロッキング防止剤のエチレングリコールスラリーをポリエステル化反応前に添加しポリエステル化反応を行い、ブロッキング防止剤を0.3重量%含有した極限粘度数（オルソクロロフェノール、35℃）0.62dl/gのポリエチレンテレフタレート調製した。該ポリエチレンテレフタレートを160℃で乾燥した後290℃で熔融押し出し、40℃に保持したキャストドラム上に急冷固化せしめて未延伸フィルムを得た。引き続き、該未延

伸フィルムを加熱ローラーで70℃に予熱した後、赤外線ヒーターで加熱しながら縦方向に3.6倍延伸した。続いて90℃の温度で横方向に4.0倍に延伸した後200℃で熱処理を行い、厚さ15μmの二軸配向フィルムを得た。

【0059】このようにして得られたフィルムの品質を以下に示す方法で評価し、その結果を表5及び表6に示す。

#### ①フィルム表面粗さ（Ra）

中心線平均粗さ（Ra）としてJIS-B0601で定義される値であり、本発明では株式会社小坂研究所の触針式表面粗さ計（SURFCORDER SF-30C）を用いて測定する。測定条件等は次の通りである。

（a）触針先端半径：2μm

（b）測定圧力：30mg

（c）カットオフ：0.25mm

（d）測定長：0.5mm

（e）同一試料について5回繰り返し測定し、最も大きい値を1つ除き、残り4つのデーターの平均値を表す。

#### ②フィルムの摩擦係数（μk）

図1に用いた装置を用いて下記のようにして測定する。図中、1は巻だしリール、2はテンションコントローラー、3、5、6、8、9及び11はフリーローラー、4はテンション検出機（入口）、7はステンレス綱SUS304製の固定棒（外径5mm）、10はテンション検出機（出口）、12はガイドローラー、13は巻取りリールをそれぞれ示す。温度20℃、湿度60%の環境で、幅1/2インチに裁断したフィルムを、7の固定棒（表面粗さ0.3μm）に角度θ=（152/180）πラジアン（152°）で接触させて毎分200cmの速さで移動（摩擦）させる。入口テンションT<sub>1</sub>が35gとなるようにテンションコントローラーを調製したときの出口テンション（T<sub>2</sub>：g）をフィルムが90m走行した後に出口テンション検出機で検出し、次式で走行摩擦係数μkを算出する。

$$\mu k = (2.303 / \theta) \log (T_2 / T_1) \\ = 0.86 \log (T_2 / 35)$$

#### 【0061】③摩耗製評価-I

1/2幅のフィルム表面を直径5mmのステンレス製固定ピン（表面粗さ0.58）に角度150°で接触させ、毎分2mの速さで約15cm程度往復移動、摩擦させる（この時入側テンションT<sub>1</sub>を60gとする）。この操作を繰り返し、往復40回測定後摩擦面に生じたスクラッチの程度を下記の基準により4段階の目視判定する。

◎：スクラッチのほとんど生じないもの

○：スクラッチの発生のわずかなもの

△：スクラッチがかなり生じたもの

×：スクラッチの発生が全面に多数生じたもの

#### 【0062】④摩耗製評価-II

フィルムの走行面の削れ性を5段のミニスーパーカレン

ダーを使用して評価する。カレンダーはナイロンロールとスチールロールの5段カレンダーであり、処理温度は80℃、フィルムにかかる線圧は200 kg/cm、フィルムスピードは50 m/分で走行させる。走行フィルムは全長4000 m走行させた時点でカレンダーのトップローラーに付着する汚れでフィルムの削れ性を下記の基準により4段階評価する。

◎：ナイロンロールの汚れ全く無し

○：ナイロンロールの汚れ殆ど無し

×：ナイロンロールが汚れる

××：ナイロンロールが非常に汚れる

10 【表2】

\*

\* 【0063】⑤フィルム表面の粗大突起数

フィルム表面にアルミニウムを薄く蒸着した後、二光束干渉顕微鏡を用いて四重環以上の粗大突起数（測定面積1 mm<sup>2</sup> 当りの個数）をカウントし、粗大突起数の多少により次のランク付けで表す。

1級：16個以上

2級：12～15個

3級：8～11個

4級：4～7個

5級：0～3個

【0064】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
DS1	2.00	2.53	3.02	2.12	0.28
DS2	1.90	2.42	2.95	2.05	0.17
DP1	2.825	3.751	4.872	2.913	0.252
DP2	2.561	3.118	3.957	2.650	0.196
DP3	2.123	2.665	3.416	2.213	0.178
DP4	1.776	2.288	2.791	1.607	0.162
DP5	1.590	2.062	2.252	1.156	0.146
DS1/DS2	1.053	1.045	1.024	1.034	1.65
DP3/DS1	1.062	1.053	1.131	1.044	0.64
DP2/DP4	1.442	1.363	1.418	1.649	1.21
DP1/DP5	1.777	1.819	2.163	2.520	1.73
(DP2-DP4)/DP3	0.370	0.311	0.341	0.471	0.19

【0065】

【表3】

	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
DS1	0.56	0.42	15.20	2.65
DS2	0.55	0.42	13.62	1.90
DP1	0.595	0.496	41.36	5.620
DP2	0.573	0.471	33.37	4.692
DP3	0.536	0.408	20.82	3.426
DP4	0.496	0.361	13.21	2.255
DP5	0.438	0.302	10.34	1.253
DS1/DS2	1.02	1.00	1.12	1.40
DP3/DS1	0.96	0.97	1.37	1.29
DP2/DP4	1.16	1.30	2.53	2.08
DP1/DP5	1.36	1.64	4.00	4.49
(DP2-DP4)/DP3	0.14	0.27	0.97	0.71

【0066】

【表4】

	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
DS1	—	0.25	0.40	0.53	0.42
DS2	—	0.20	0.30	0.51	0.37
DP1	5.237	0.958	2.087	2.331	0.827
DP2	3.833	0.642	1.075	1.361	0.568
DP3	2.326	0.483	0.512	0.830	0.404
DP4	1.133	0.215	0.248	0.526	0.214
DP5	0.749	0.159	0.189	0.241	0.157
DS1/DS2	—	1.25	1.33	1.04	1.14
DP3/DS1	—	1.93	1.28	1.57	0.96
DP2/DP4	3.38	2.99	4.33	2.59	2.65
DP1/DP5	6.99	6.03	11.04	9.67	5.26
(DP2-DP4)/DP3	1.16	0.88	1.62	1.01	0.88

【表5】

【0067】

実施例No.	実施例5	実施例6	実施例7
表面粗さ $R_a$ $\mu m$	0.014	0.018	0.16
摩擦係数 $\mu k$	0.18	0.14	0.15
摩耗性評価-I	○	○	○
摩耗性評価-II	○	○	○
粗大突起数	5級	5級	5級

【表6】

【0068】

比較例No.	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
表面粗さ $R_a$ $\mu m$	0.015	0.019	0.019	0.018
摩擦係数 $\mu k$	0.20	0.18	0.16	0.18
摩耗性評価-I	×	×	×	△
摩耗性評価-II	×	×	×	×
粗大突起数	3級	2級	1級	3級

【0069】

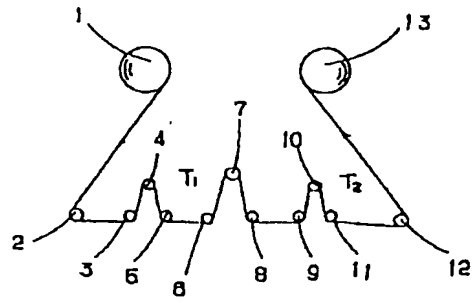
【発明の効果】叙上の通り、本発明の合成樹脂用のブロッキング防止剤は、合成樹脂、特に合成樹脂フィルムに良好なブロッキング防止性を示し、例えばポリオレフィンフィルムのブロッキング防止剤として、発泡性が無く透明性の良好なフィルムを調製可能なブロッキング防止

剤である。またポリエステルフィルムの場合、滑り性、耐摩耗性にすぐれ粗大突起の少ない良好なフィルムを得ることのできるブロッキング防止剤である。

【図面の簡単な説明】

【図1】フィルムの動摩擦係数 ( $\mu k$ ) を測定する装置の模式図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 黒田 栄  
兵庫県加古川市野口町北野1-1-123

(72)発明者 源吉 嗣郎  
兵庫県明石市大久保町山手台1丁目126

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-117443

(43)Date of publication of application : 14.05.1993

(51)Int.Cl.

C08K 3/26

B29B 13/00

C01F 11/18

// B29K 23:00

B29K 67:00

(21)Application number : 03-314109

(71)Applicant : MARUO CALCIUM CO LTD

(22)Date of filing : 30.10.1991

(72)Inventor : HANAZAKI MINORU  
EBISUYA NORITSUGU  
NISHIOKA HIDEHIKO  
SHIMIZU SEIYA  
KURODA SAKAE  
MOTOYOSHI SHIRO

## (54) ANTIBLOCKING AGENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide an antiblocking agent which is esp. suitable for a synthetic resin film, does not foam and does not decrease the transparency of the film, and gives a high-quality film excellent in slipperiness and abrasion resistance and contg. few coarse projections when applied to a polyester film.

CONSTITUTION: An antiblocking agent for a synthetic resin is provided with comprises calcium carbonate satisfying formulas I, II, III, IV, V, and VI wherein DS1 and DS2 are means values ( $\mu$  m) of major diameters (DS1) and minor diameters (DS2) of primary particles determined by scanning electron microscopy (SEM), respectively, and DP1, DP2, DP3, DP4, and DP5 are particle diameters ( $\mu$  m) at the points where the cumulative totals of wt. of particles starting with the largest diameter are 10, 25, 50, 75 and 90%, respectively, in a particle diameter distribution determined with a light transmission-type apparatus for measuring particle diameter distribution (e.g. SA-CP3, a product of Shimadzu Corp.).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3040564

[Date of registration] 03.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



\* NOTICES \*

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The following (\*\*), (\*\*), (\*\*), (\*\*), (\*\*), antiblocking agent for synthetic resin that consists of a calcium carbonate possessing both the requirements for a (mosquito);

(a)  $1 \leq 10$  micrometer [ of 0.1 micrometer  $\leq$  DS ] (\*\*) --  $2 \leq 10$  micrometer [ of 0.033 micrometer  $\leq$  DS ] (\*\*) --  $DP3/DS1 \leq 1.25$  (\*\*) --  $1.0 \leq DP2/DP4 \leq 2.5$  (\*\*) -- the mean particle diameter (micrometer) of the major axis of  $1.0 \leq DP1/DP5 \leq 4.0$  (mosquito) ( $DP2-DP4$ ) /  $DP3 \leq 1.0$ , however the primary particle investigated with the DS1:scanning electron microscope (SEM)

DS2: Mean particle diameter of the minor axis of the primary particle investigated under the above-mentioned microscope (micrometer)

DP1: Particle diameter at the time of a total of 10% of weight which measured from the big particle diameter side in the particle size distribution measured using the light transmission type particle-size-distribution measurement machine (Shimadzu SA-CP3) (micrometer)

DP2: Particle diameter at the time of a total of 25% of weight which measured from the big particle diameter side in the particle size distribution measured using the above-mentioned measurement machine (micrometer)

DP3: Particle diameter at the time of a total of 50% of weight which measured from the big particle diameter side in the particle size distribution measured using the above-mentioned measurement machine (micrometer)

DP4: Particle diameter at the time of a total of 75% of weight which measured from the big particle diameter side in the particle size distribution measured using the above-mentioned measurement machine (micrometer)

DP5: Particle diameter at the time of a total of 90% of weight which measured from the big particle diameter side in the particle size distribution measured using the above-mentioned measurement machine (micrometer)

[Claim 2] according to claim 1 antiblocking agent for synthetic resin; which is the calcium carbonate whose  $DS1/DS2$  are the following range --  $1 \leq DS1/DS2 \leq 3$  -- [Claim 3] The antiblocking agent for synthetic resin according to claim 1 whose object for synthetic resin is an object for synthetic-resin films.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] The place made into the purpose is about the antiblocking agent for synthetic resin with which this invention consists of a calcium carbonate which has a specific gestalt and particle size distribution to offer the material in which the prevention ability which used it as antiblocking agents for synthetic resin, such as polyolefine and polyester, for example, was excellent to blocking of a synthetic-resin film etc. is shown.

[0002]

[Description of the Prior Art] Synthetic resin is widely used for various industrial use ways. The polyester manufactured industrially especially, especially polyethylene terephthalate (it abbreviates to PET hereafter) have outstanding physical and chemical property, and are widely used as fiber, a film, and other mold goods. For example, it is used for magnetic tapes, such as an audio tape and a video tape, the object for capacitors, the object for photographs, the object for a package, and OHP in the film field.

[0003] In polyester film, the slipping nature and \*\*\*\*\*-proof are the quality of the production process of a film, and the workability of the processing process in each application, and the big cause which influences the quality of the product quality further. When these slipping nature and \*\*\*\*\*-proof are inadequate (for example, when applying a magnetic layer to a polyester film front face and using as a magnetic tape), friction with the coating roll and film front face at the time of magnetic layer spreading is intense, and wear on the front face of a film by this is also intense, and when extreme, the wrinkling on the front face of a film, an abrasion, etc. occur. moreover, also after carrying out the slit of the film after magnetic layer spreading and processing it into an audio, video, or the tape for computers In the case of actuation of the cash drawer from a reel, a cassette, etc., and winding up and others, many guide sections, between the reproducing heads etc. -- wear -- remarkable -- being generated -- an abrasion and distorted generating -- further -- a polyester film front face -- it can delete -- etc. -- the face powder to twist -- as a result of depositing the \*\* matter, it becomes the big cause of lack of a magnetic-recording signal, i.e., a drop out, in many cases.

[0004] Although many methods of making a non-subtlety particle contain in polyester, giving irregularity detailed on the surface of mold goods and moderate as an approach of reducing coefficient of friction of polyester, and raising the surface slippage of mold goods were proposed conventionally, the compatibility of a particle and polyester was not enough and it was not what each of transparency of a film and abrasion resistance should satisfy. Although it slides on the particle which forms the irregularity of the front face of these polyester film, so that the magnitude is large, and it is common that the sexual amelioration effectiveness is size, since the things with the large particle itself can cause fault generating, such as a drop out, at the precision application like a magnetic tape, especially the object for videos, the irregularity on the front face of a film needs to be detailed as much as possible, and the present condition is that the

demand which should satisfy at coincidence these properties that carry out repulsion is made.

[0005] Moreover, although preparing the glycol slurry of an inorganic compound particle and adding to the production process of polyester is performed in order to improve the dispersibility in the inside of these inorganic particle and polyester It cannot be said that these inorganic particle has good dispersibility and distributed stability in the inside of a glycol. When the glycol which made the non-subtlety particle suspend is saved for a long period of time, an inorganic compound carries out sedimentation precipitation, and forms a hard hard cake, and re-distribution becoming difficult and the fault that a non-subtlety particle will condense also have it further at the time of manufacture of the inside of a glycol, or polyester. If a condensation big and rough particle exists in a polymer, in becoming the cause of the thread breakage at the time of spinning, becoming causes, such as a big and rough projection and a fish eye, in a film, especially using it for the film for magnetic tapes, in order to cause a drop out and the fall of a S/N ratio, it waits for development of the particle which a condensation big and rough particle does not generate.

[0006] On the other hand, like polyester, polyolefine is also widely used as an industrial product of various applications, and especially biaxial-stretching polyolefine films, such as a polypropylene film, are most used widely as various kinds of charges of package material. since this kind of polyolefine film is adhesive as everyone knows -- blocking -- a lifting -- easy -- therefore, not only spoiling manufacture of a film, and the workability in that high order processing further but other \*\* -- in using that film, for example, packing up and packing, it is easy to produce the trouble of a poor opening aperture in a bag. Therefore, blocking-proof processing is made and this kind of film usually has impalpable powder silicic acid, a zeolite, a calcium carbonate, or typical kaolin clay as an antiblocking agent.

[0007] Moreover, although it is required that transparency should be excellent as a quality characteristic of a polyolefine film When a lot of [ in order for this transparency and blocking resistance to be a quality characteristic which carries out phase conflict and to make the blocking resistance of a polyolefine film make it good ] antiblocking agents are used, Having a relation that the transparency of a polyolefine film fell with the increment in the amount used, as an additive for reforming for both satisfying these blocking resistance and transparency effectively, each conventional inorganic powder had a fault.

[0008] For example, since the kaolin clay currently used from the former was not able to be used as an antiblocking agent of a polyolefine film since particle shape has platy structure, and sufficient irregularity for a polyolefine film front face was not able to be formed, unless it used it so much, good blocking resistance could not be acquired, but, as a result, only the inadequate polyolefine film was obtained in transparency. Since sufficient irregularity for a polyolefine film front face was not able to be formed even if it uses it so much although a good polyolefine film is obtained from a viewpoint of transparency since the fundamental particle is very minute when impalpable powder silicic acid is used similarly, enough polyolefine films were not obtained from a viewpoint of a blocking prevention function. Moreover, although the polyolefine film which has comparatively good transparency and blocking resistance is obtained as compared with kaolin clay and impalpable powder silicic acid when zeolite powder is used, since it has water of crystallization as everyone knows, in shaping of synthetic resin and the heating conditions in the case of film-izing, the foaming phenomenon accompanying balking of water of crystallization often arises, and a zeolite may give a defective product. Since it re-stuck to this water easily even when this defect heat-treated a zeolite and used it as an anhydrous activation zeolite except for the so-called zeolite water, substantially, it was impossible to have removed the effect of the water in the case of a film chemically-modified degree.

[0009] Although there was no foaming phenomenon accompanying balking of water of crystallization in order that there might be no water of crystallization in a calcium carbonate when the calcium carbonate used conventionally was used further again, the calcium carbonate had the trouble which should be improved as an antiblocking agent possessing both good blocking

resistance and transparency for polyolefine films, in order that cohesive force might tend to have formed originally the secondary big and rough particle which many primary particles condensed strongly.

[0010] Generally, in order that the limestone used as the cause may produce a calcium carbonate to abundance in Japan, it is used for the field various as fillers, such as paper manufacture, a coating, rubber, and plastics. Generally this calcium carbonate is divided roughly into two sorts, whiting and the calcium carbonate made from sedimentation (synthetic calcium carbonate).

[0011] By whiting's grinding a limestone mechanically and classifying this grinding object While it is the calcium carbonate classified and prepared by various grade and has the description which can be manufactured comparatively cheaply With a current classification technique, the perfect classification of a big and rough particle and a minute particle is impossible. As a result, particle size distribution were broadcloth, and since the calcium carbonate which has whenever [ more than fixed / detailed ] had the fault that it cannot manufacture with a current grinding classification technique, it was unsuitable as an antiblocking agent of synthetic-resin films, such as a polyolefine film.

[0012] On the other hand, as the industrial manufacture approach of a synthetic calcium carbonate, the carbon-dioxide-gas method is adopted widely. It is the approach of obtaining a calcium carbonate, by flowing through the carbon dioxide gas which occurs in case obtain calcined lime (calcium oxide), this calcined lime and water are made to react, milk of lime (water suspension of a calcium hydroxide) is obtained and a limestone is calcinated to this milk of lime by calcinating the limestone produced naturally with this carbon-dioxide-gas method, and making it react. Even if the cohesive force between primary particles is very strong originally, as for the synthetic calcium carbonate manufactured by this carbon-dioxide-gas method, many primary particles condense, it forms the big aggregated particle (big and rough floc of a primary particle) and the slurry of this aggregated particle continues stirring to long duration strength, it is made impossible to distribute even the first [ about ] particle. When the synthetic calcium carbonate containing much flocs of such a primary particle is used as the loading material or pigment of various applications, in order that an aggregated particle may show behavior just like a primary particle, good physical properties, such as a fall of a maldistribution and reinforcement, a fall of gloss, and fluid aggravation, are not acquired, and a blending effect like [ at the time of originally blending a primary particle ] is not acquired. Moreover, even if it processes the finishing agent of an inorganic system or an organic system similarly to the synthetic calcium carbonate which contains much flocs in this way, only an aggregated particle front face does not pass to be processed and does not come to demonstrate sufficient effectiveness.

[0013] Although the many report of the approach of distributing these primary particle floc to current is carried out, generally the approach of carrying out grinding destruction powerfully is adopted by the ball mill, the Sand grinder mill, etc. However, since destruction of a primary particle is also performed, a particle still smaller than the very unstable diameter of a primary particle of the result table side condition which he moreover wishes, and secondary floc with imperfect distribution are intermingled and distribution of grain size becomes broad at the same time distribution of floc is performed, since such an approach is grinding grinding which used mighty energy, it is hard to say that it is a desirable approach. Moreover, although a glass bead usually very small as media for grinding is used for wet grinding mills, such as such a Sand grinder, since grinding destruction also of these glass bead front face is carried out at the time of the grinding destructive process of a calcium carbonate, it is not desirable to carry out distributed preparation of the calcium carbonate which many pieces of big and rough glass around 20 micrometers will mix into the calcium carbonate after distributed processing, for example, is used as a bulking agent of the split film of the thickness around 15 micrometers using such a wet-grinding approach. The synthetic calcium carbonate of the former [ reason / above ] was not enough as an antiblocking agent of synthetic-resin films, such as a polyolefine film,, either.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention offers the antiblocking agent which gives good blocking resistance and good transparency to synthetic resin, such as a polyolefine film, and does not cause the foaming phenomenon in a film chemically-modified degree etc. in view of such an above-mentioned fact.

[0015]

[Means for Solving the Problem] As a result of solving the above-mentioned technical problem and repeating examination wholeheartedly, this invention persons found out that the calcium carbonate which has specific particle diameter and the specific contents of grain size had the function as an antiblocking agent of the desired end, and completed this invention.

[0016] That is, both this inventions are antiblocking agents for synthetic resin which consist of a calcium carbonate possessing the requirements for the following (\*\*), (\*\*), (\*\*), (\*\*), (\*\*), and a (mosquito).

(a)  $1 \leq 10$  micrometer [ of  $0.1 \text{ micrometer} \leq DS$  ] (\*\*) --  $2 \leq 10$  micrometer [ of  $0.033 \text{ micrometer} \leq DS$  ] (\*\*) --  $DP3/DS1 \leq 1.25$  (\*\*) --  $1.0 \leq DP2/DP4 \leq 2.5$  (\*\*) -- the mean particle diameter (micrometer) of the major axis of  $1.0 \leq DP1/DP5 \leq 4.0$  (mosquito) ( $DP2-DP4$ ) /  $DP3 \leq 1.0$ , however the primary particle investigated with the DS1:scanning electron microscope (SEM)

DS2: Mean particle diameter of the minor axis of the primary particle investigated under the above-mentioned microscope (micrometer)

DP1: Particle diameter at the time of a total of 10% of weight which measured from the big particle diameter side in the particle size distribution measured using the light transmission type particle-size-distribution measurement machine (Shimadzu SA-CP3) (micrometer)

DP2: Particle diameter at the time of a total of 25% of weight which measured from the big particle diameter side in the particle size distribution measured using the above-mentioned measurement machine (micrometer)

DP3: Particle diameter at the time of a total of 50% of weight which measured from the big particle diameter side in the particle size distribution measured using the above-mentioned measurement machine (micrometer)

DP4: Particle diameter at the time of a total of 75% of weight which measured from the big particle diameter side in the particle size distribution measured using the above-mentioned measurement machine (micrometer)

DP5: Particle diameter at the time of a total of 90% of weight which measured from the big particle diameter side in the particle size distribution measured using the above-mentioned measurement machine (micrometer)

[0017] Measurement count of the measurement of the particle diameter by the light transmission type particle-size-distribution measurement machine in this invention is carried out in the following way.

measurement model: -- Shimadzu SA-CP3 measuring method: -- solvent: -- the water-solution preliminary distribution dissolved in ion exchange water 0.004 % of the weight of sodium polyacrylate -- it carries out as the example of count below 27.5-degree-C measurement [ :supersonic-wave distribution 100 second measurement temperature:  $2.5 \text{ degree-C}$  ] approach:.

## 粒度分布測定結果 (一例)

粒径 ( $\mu\text{m}$ )	重量累計%
8.00~6.00	0.0
8.00~5.00	1.0
8.00~4.00	3.0
8.00~3.00	6.0
8.00~2.00	11.0
8.00~1.00	18.0
8.00~0.80	28.0
8.00~0.60	42.0
8.00~0.50	58.0
8.00~0.40	72.0
8.00~0.30	82.0
8.00~0.20	89.0
8.00~0.15	94.0
8.00~0.10	97.0
8.00~0.08	99.0
8.00~0.06	100.0
8.00~0.00	100.0

DP 1, 2, 3, 4, and 5 calculated from the above-mentioned particle-size-distribution measurement result becomes as follows.;

$$\text{DP1}=2.00+(11.0-10.0) \times (3.00-2.00) / (11.0-6.0)=2.20$$

$$\text{DP2}=0.80+(28.0-25.0) \times (1.00-0.80) / (28.0-18.0)=0.86$$

$$\text{DP3}=0.50+(58.0-50.0) \times (0.60-0.50) / (58.0-42.0)=0.55$$

DP4=0.30+(82.0-75.0) x (0.40) - The Hitachi scanning electron microscope was used for measurement of DS of 0.30 / (82.0-72.0) =0.37

$$\text{DP5}=0.15+(94.0-90.0) \times (0.20-0.15) / (94.0-89.0)=0.19$$

this invention.

[0018] In the antiblocking agent for synthetic resin of this invention, DS1 and DS2 are preferably chosen [  $1 \leq 10$  micrometers of  $0.1 \mu\text{m} \leq \text{DS}$ , and  $2 \leq 10$  micrometers of  $0.033 \mu\text{m} \leq \text{DS}$  ] as arbitration by the class of synthetic resin, an application, and the other physical properties demanded that what is necessary is just  $1 \leq 5$  micrometers of  $0.1 \mu\text{m} \leq \text{DS}$ , and  $2 \leq 5$  micrometers of  $0.033 \mu\text{m} \leq \text{DS}$ . For example, in the field of which the more advanced physical properties of the magnetic tapes an audio, for videos, etc. are required, DS1 and especially DS2 have desirable 2 micrometers or less. Moreover,  $1 \leq 5$  micrometers of  $1 \mu\text{m} \leq \text{DS}$  and  $2 \leq 5$  micrometers of  $0.5 \mu\text{m} \leq \text{DS}$  are suitable for especially the polyolefine film used for the applications for a package etc. When DS1 and DS2 exceed 10 micrometers, in the film field, much big and rough projections will exist in a film front face it not only checks the transparency of a film, but, and the smooth nature on the front face of a film gets worse remarkably and is not desirable. On the other hand, when DS1 is less than 0.1 micrometers and DS2 is less than 0.033 micrometers, even if it uses it so much, the antiblocking agent which can give sufficient blocking resistance to synthetic resin is not obtained.

[0019] Although there is especially no limitation about the configuration of the antiblocking agent of this invention, the antiblocking agent which generally has flat platy structure Since there is a possibility of it being necessary to use a lot of antiblocking agents in order to acquire sufficient blocking prevention effectiveness from the size effect, and spoiling the transparency of a film etc. and flexibility, It is  $1 \leq \text{DS1/DS2} \leq 1.5$  to  $1 \leq \text{DS1/DS2} \leq 2$  and a pan preferably [ it is / that it is desirable that it is in the range of  $1 \leq \text{DS1/DS2} \leq 3$  about DS1/DS2 which are a function about an antiblocking agent, and / more desirable, and ].

[0020] DP3/DS1 and (DP2-DP4) /DP3 which are a function about the distributed condition of an antiblocking agent That what is necessary is just  $DP3/DS1 \leq 1.25$ , and  $(DP2-DP4) / DP3 \leq 1.0$  When DP3/DS1 exceeds 1.25, and (DP2-DP4) when /DP3 exceeds 1.0, An antiblocking agent will be constituted by many aggregated particles, and it is not desirable from a viewpoint of a design of the engine performance of a synthetic-resin moldings, for example, sets in the film field. The magnitude of the irregularity on the front face of a film obtained with such an antiblocking agent also becomes uneven, and the film which has sufficient blocking resistance is not obtained. Therefore, as for (DP2-DP4) / DP3, to the polyolefine used for an advanced industrial use way, 0.5 or less are desirable, and, as for especially (DP2-DP4) / DP3, 0.35 or less are desirable in the field of which the more advanced physical properties of the magnetic tapes an audio, for videos, etc. are required.

[0021] As for DP2/DP4 which are a function about the grain-size configuration of an antiblocking agent, and DP1/DP5, for the application as which still more advanced physical properties are required, it is [ that what is necessary is just  $1.0 \leq DP2/DP4 \leq 2.5$  and  $1.0 \leq DP1/DP5 \leq 4.0$  ] desirable that they are  $1.0 \leq DP2/DP4 \leq 2.0$  and  $1.0 \leq DP1/DP5 \leq 3.0$ . Since the content of the big and rough particle from which particle-size-distribution width of face becomes broadcloth, and causes a big and rough projection of a synthetic-resin moldings front face, such as a minute particle, a film, etc. unnecessary for blocking prevention ability, increases when DP2/DP4 exceed 2.5, and when DP1/DP5 exceed 4.0, the antiblocking agent which can give sufficient blocking resistance and good transparency to synthetic-resin moldingses, such as a synthetic-resin film, is not obtained.

[0022] Although there is no special limitation about the crystal form of the calcium carbonate which this invention uses and one sort of the calcite mold crystal of hexagonal system, the aragonite crystal of orthorhombic system, and the vaterite mold crystal of a pseudohexagonal crystal system or two sorts or more can be used, the cube configuration from a viewpoint, a spherical calcite mold calcium carbonate, and spherical vaterite mold calcium carbonates, such as the homogeneity of the configuration of a particle and the dispersibility of a particle, are suitable.

[0023] It is possible to prepare the calcite mold calcium carbonate or the spherical vaterite mold calcium carbonate of a cube configuration of arbitration by mixing the carbonate ion solution (for example, sodium carbonate) and calcium solution (for example, calcium chloride) which are dissolved as the manufacture approach of the calcium carbonate which can be used for this invention in the reaction buffer (for example, sodium sulfate) which controls particle shape, for example, adding a crystal growth halt agent (for example, sodium hydroxide) in the reaction process of mixed liquor, controlling particle diameter, and controlling a reaction condition. [ of particle diameter ] Moreover, the thing which have the particle diameter of arbitration and for which spherical or an ellipse spherical vaterite calcium carbonate is manufactured is possible by flowing through carbon dioxide gas in the methanol suspension of the calcined lime of the amount of specification or slaked lime, the calcined lime containing the water of the amount of specification, or slaked lime, performing a carbonation reaction, being at the specification time in the middle of a carbonation reaction, adjusting the temperature in the system of reaction to specific temperature, and specifying the time amount which the conductivity in the system of reaction reaches from carbonation reaction initiation at a specific value.

[0024] However, it cannot be overemphasized that it will not interfere if \*\* et al. and especially the calcium carbonate that attains the purpose of this invention are calcium carbonates which are not necessarily limited to the above-mentioned manufacture approach, and possess both the above-mentioned (\*\*) and - (mosquito) requirements.

[0025] In order to raise the dispersibility of a particle, stability, etc. further, as for the calcium carbonate used for this invention, it is desirable to be back-used [ by which are coupling agents, such as dispersants, such as finishing agents such as inorganic acids such as organic acids, such as an organic acid, for example, a fatty acid, resin acid, an acrylic acid, oxalic acid, and a citric acid, a tartaric acid, phosphoric acid, condensed phosphoric acid, and fluoric acid, those

polymers, those salts, or those ester, a surface active agent,, a titanate system coupling agent, and a silane coupling agent etc., and surface treatment be carried out according to the conventional method.

[0026] Although there is no limit special as a class of synthetic resin applicable to the antiblocking agent of this invention and synthetic-resin mold goods, it is suitable for especially the film of polyolefine or polyester. Although it is not limited especially if it has transparence and crystalline free-standing film organization potency as polyolefine, polyethylene, polypropylene, the Polly 4-methyl pentene -1, ethylene-propylene random or a block copolymer, an ethylene-propylene-butene copolymer, an ethylene-propylene-hexene copolymer, etc. can be mentioned, for example to the crystalline homopolymer of a with a carbon number of about two to 12 alpha olefin, two or more sorts of crystalline copolymers, and a concrete target. Especially, the polymer of polypropylene, the propylene of propylene fault half weight, and other alpha olefins is desirable, and the propylene polymer especially whose ethylene content is 0 - 6 % of the weight is good. Moreover, such polyolefines are crystallinity and especially 90 or more things are usually suitable also in 40 or more for an isotactic index (II) 60 or more. furthermore -- although it is used as long as it can fabricate -- usually -- a melt flow rate (MFR) -- 0.01-100g / 10 minutes, and inside -- 0.1-50g/-- the thing for 0.5-10g / 10 minutes is especially desirable for 10 minutes.

[0027] Moreover, if it is polyester which uses aromatic series dicarboxylic acid as a main acid component, and uses an aliphatic series glycol as a main glycol component as polyester, there will be especially no limit. This polyester is a line substantially and has a film plasticity, especially the film plasticity by melting shaping. As aromatic series dicarboxylic acid, a terephthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, isophthalic acid, bibenzyl dicarboxylic acid, diphenyl dicarboxylic acid, diphenyl ether dicarboxylic acid, diphenylsulfone dicarboxylic acid, diphenyl ketone dicarboxylic acid, anthracene dicarboxylic acid, etc. can be mentioned, for example. As an aliphatic series glycol, the alicycle group diol like the polymethylene glycol of the \*\*\*\* carbon numbers 2-10, such as ethylene glycol, a trimethylene glycol, tetramethylene glycol, pentamethylene glycol, hexamethylene glycol, and a deca methylene glycol, or cyclohexane dimethanol etc. can be mentioned, for example.

[0028] In this invention, what makes a main constituent for example, alkylene terephthalate and/or alkylene naphthalate as polyester is used preferably. The copolymer more than whose 80 mol % of all glycol components more than 80 mol % of for example, all dicarboxylic acid components is terephthalic-acid and/or 2, and 6-naphthalene dicarboxylic acid, and is ethylene glycol also among these polyester, for example not to mention polyethylene terephthalate, polyethylene -2, and 6-naphthalate is desirable. In that case, less than [ of all acid components / 20 mol % ] can be the above-mentioned aromatic series dicarboxylic acid other than a terephthalic acid and/or naphthalene dicarboxylic acid, and can be alicycle group dicarboxylic acid like \*\*\*\* aliphatic series dicarboxylic acid; cyclohexane-1,4-dicarboxylic acid, such as an adipic acid and sebacic acid, etc. Moreover, less than [ of all glycol components / 20 mol % ] can be the above-mentioned glycols other than ethylene glycol, or can also be \*\*\*\* polyalkylene glycols (polyoxy alkylene glycol), such as \*\*\*\* aromatic series diol;1, such as hydroquinone, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, aliphatic series diol containing the aromatic series like 4-dihydroxy methylbenzene, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, and a polytetramethylene glycol, etc.

[0029] Moreover, in this polyester, copolymerization or the thing to combine also contains the component originating in hydroxy acid, such as aliphatic series oxy acid like the aromatic series oxy acid;omega-hydroxy capric acid like a hydroxybenzoic acid, less than [ 20 mol % ] to the total amount of a dicarboxylic acid component and a hydroxy acid component. Furthermore, in this polyester, the amount of the range which is a line substantially, for example, the thing which copolymerized the polycarboxylic acid of three or more organic functions or a polyhydroxy compound, for example, trimellitic acid, pentaerythritol, etc. in the amount not more than 2 mol



% to a part for all acidity, is contained. The halogen-containing content polymer like Nylon 66, the polyamide like nylon 6, and a polyvinyl chloride is also applicable as other synthetic resin. [0030] In the case of a synthetic-resin film, the addition of the block inhibitor of this invention which should be blended with this synthetic resin as a block inhibitor is not uniform by the application of a film, the class of synthetic resin, etc., but in many cases, 0.01 – 3 weight section is suitable for it to the synthetic-resin film 100 weight section, and its 0.01 – 1 weight section is especially desirable. It is for the precision which blends with synthetic resin and homogeneity is made to distribute to fall, while the exertion of the blocking prevention effectiveness made into the purpose is inadequate since there are few additions if it is under in a lower limit, if an another side upper limit is exceeded, while spoiling the transparency of a film, block-proof nature will not improve considering an addition, and the ductility of a film will also fall, and this reason is not desirable.

[0031] Of course, it does not interfere that the antiblocking agent of this invention can be used together with various additives, such as other additives used for synthetic resin, such as polyolefine and polyester, for example, a pigment, a color, an ultraviolet ray absorbent, various stabilizers, an anti-oxidant, a protection-from-light agent, processing aid (for example, carbon black, a titanium dioxide, etc.), and an antistatic agent, even if it uses together a part of other antiblocking agents to the antiblocking agent of this invention if needed.

[0032] When it is in charge of manufacturing the film using the antiblocking agent concerning this invention, for example, a polyolefine constituent carries out biaxial-stretching processing with a conventional method, workability is good, there is no fizz and the good film of transparency and blocking resistance can be manufactured. Moreover, the antiblocking agent of this invention is suitable also as antiblocking agents, such as mold goods of synthetic resin, such as fiber and a sheet, and can be suitably used also as the surface treatment agent of tracing paper made of synthetic resin, such as polyester film, and a bulking agent.

[0033]

[Example] Although an example and the example of a comparison are shown and this invention is explained still more concretely hereafter, these do not limit this invention.

Stirring the mixed solution of 20l. of sodium-carbonate water solutions of example 11.0 mol / liter, and 20l. of 0.2 mols [1. ] sodium-sulfate water solutions within a reaction vessel 20l. of calcium chloride water solutions of 0.8 mol / liter is thrown into this at the injection rate of 0.4l./s. It stirred, the sodium hydroxide was added so that pH of the system of reaction might be set to 12.0 when pH in the system of reaction amounts to 11.0 after carrying out a carbonation reaction, and it stirred for 5 minutes after that, and the reaction was made to complete. The solution temperature before and behind a reaction was adjusted to 17.2 degrees C and 17.0 degrees C, respectively. Then, it dehydrated according to the conventional method, after carrying out stirring condition following table side processing of the finishing agent (sodium stearate) which corresponds to 0.5% of the weight to the calcium carbonate fully obtained after washing in the cake with ion exchange water, it dried, and the antiblocking agent which consists of calcium-carbonate fine particles was obtained. As a result of X-ray diffraction measurement, the obtained calcium-carbonate fine particles were 100% vaterite mold calcium carbonates, and were the calcium carbonates of a cube configuration with a particle diameter of 0.8–3 micrometers in SEM as a result of observation. The characteristics value in connection with the gestalt of the calcium carbonate obtained by this example, degree of dispersion, and particle diameter is shown in Table 2.

[0034] Except for changing the injection rate of an example 2 calcium-chloride water solution into 0.5l./s, others are the same approaches as an example 1, and obtained the antiblocking agent which consists of calcium-carbonate fine particles. As a result of X-ray diffraction measurement, the obtained calcium-carbonate fine particles were 100% calcite mold calcium carbonates, and were the calcium carbonates of a cube configuration with a particle diameter of 1–4 micrometers in SEM as a result of observation. The characteristics value in connection with

the gestalt of the calcium carbonate obtained by this example, degree of dispersion, and particle diameter is shown in Table 2.

[0035] Except for changing the injection rate of an example 3 calcium-chloride water solution into 0.667l./s, others are the same approaches as an example 1, and obtained the antiblocking agent which consists of calcium-carbonate fine particles. As a result of X-ray diffraction measurement, the obtained calcium-carbonate fine particles were 100% calcite mold calcium carbonates, and were the calcium carbonates of a cube configuration with a particle diameter of 1-6 micrometers in SEM as a result of observation. The characteristics value in connection with the gestalt of the calcium carbonate obtained by this example, degree of dispersion, and particle diameter is shown in Table 2.

[0036] Stirring the mixed solution of 20l. of sodium-carbonate water solutions of example 40.7 mol / liter, and 20l. of 0.2 mols [/l. ] sodium-sulfate water solutions within a reaction vessel 20l. of calcium chloride water solutions of 0.53 mol / liter is thrown into this at the injection rate of 0.33l./s. It stirred, the sodium hydroxide was added so that pH of the system of reaction might be set to 12.0 when pH in the system of reaction amounts to 10.7 after carrying out a carbonation reaction, and it stirred for 5 minutes after that, and the reaction was made to complete. The solution temperature before and behind a reaction was adjusted to 17.2 degrees C and 17.0 degrees C, respectively. Then, it dehydrated according to the conventional method, stirring condition following table side processing of the finishing agent (that from which 20% of all the carboxyl groups that each weight ratio of an acrylic acid and methacrylic-acid butyl is the copolymerization object of 70:30, and an acrylic-acid part has are ammonium salt) which corresponds to 1.5% of the weight to the calcium carbonate fully obtained after washing in the cake was carried out with ion exchange water, spray drying was performed using the spray dryer after that, and the antiblocking agent which consists of calcium-carbonate fine particles was obtained. As a result of X-ray diffraction measurement, the obtained calcium-carbonate fine particles were 88% vaterite mold calcium carbonate and 12% calcite mold calcium carbonate, and were a spherical calcium carbonate with a particle diameter of 0.8-4 micrometers and the calcium carbonate of a cube configuration in SEM as a result of observation. The characteristics value in connection with the gestalt of the calcium carbonate obtained by this example, degree of dispersion, and particle diameter is shown in Table 2.

[0037] After making milk casein dissolve in the milk of lime whose calcium-hydroxide concentration which added water to example of comparison 1 slaked lime, and was prepared is 3 % of the weight 20% of the weight to the calcium hydroxide in milk of lime respectively and adjusting this milk of lime to 3 degrees C after that, it flowed through carbon dioxide gas at the flow rate for 0.822l./to one mol of calcium hydroxides in milk of lime, the carbonation reaction was performed, and the carbonation reaction was ended by pH6.5. It put after carbonation reaction termination for 24 hours, and after that, it dehydrated with the conventional method, the obtained cake was dried at 80 degrees C, and the antiblocking agent which consists of calcium-carbonate fine particles was obtained. The obtained calcium-carbonate fine particles were 95% vaterite mold calcium carbonates as a result of X-ray diffraction measurement. The characteristics value in connection with the gestalt of the antiblocking agent obtained in this example of a comparison, degree of dispersion, and particle diameter is shown in Table 3.

[0038] It is CO<sub>2</sub> to 3 7.2m of milk of lime of example of comparison 2 temperature of 15 degrees C, and specific gravity 1.070. It is 20m<sup>3</sup>/min about furnace gas (the following and CO<sub>2</sub> it abbreviates to gas) of 25% of concentration. It flowed in the rate of flow and the carbonation reaction was completed. It is CO<sub>2</sub> about the temperature of 50\*\*5 degrees C after carbonation reaction termination and of a system, and pH. It prepares to 10\*\*0.5 using gas and milk of lime, stirs for 24 hours, and is the viscosity of 2000cps. The viscous calcium-carbonate water dispersing element made from sedimentation was obtained. The milk of lime of specific gravity 1.070 is dropped at 3 by the flow rate of 0.6m<sup>3</sup>/hr 4m (14.9% of solid content concentration) of these calcium-carbonate water dispersing elements made from sedimentation prepared at 50\*\*5

degrees C, and it is CO<sub>2</sub> to coincidence. It flowed through gas and pH of a system performed the carbonation-under stirring condition reaction by 10\*\*0.5. When the dropping total amount of milk of lime amounts to 3 56m, dropping of milk of lime is stopped, and pH of a system is CO<sub>2</sub> to 7.0. After carrying out stirring condition following table side processing of the finishing agent (sodium stearate) which flows through gas and corresponds to 0.5% of the weight to the obtained calcium carbonate, dehydration desiccation was performed, and the antiblocking agent which consists of calcium-carbonate fine particles was obtained. As a result of X-ray diffraction measurement, the obtained calcium-carbonate fine particles were 100% calcite mold calcium carbonates, and were the calcium carbonates of a cube configuration with a particle diameter of 0.8-3 micrometers in SEM as a result of observation. The characteristics value in connection with the gestalt of the calcium carbonate obtained in this example of a comparison, degree of dispersion, and particle diameter is shown in Table 3.

[0039] After carrying out stirring condition following table side processing of the finishing agent (sodium stearate) which corresponds to 0.5% of the weight to a calcium carbonate after making 50-degree C warm water suspend example of comparison 3 whiting (super 1700: Maruo Calcium Co., Ltd. make) fine particles and obtaining the calcium-carbonate warm water suspension of 15 % of the weight of solid content concentration, dehydration desiccation was performed, and the antiblocking agent which consists of calcium-carbonate fine particles was obtained. As a result of X-ray diffraction measurement, the obtained calcium-carbonate fine particles were 100% calcite mold calcium carbonates, and were the calcium carbonates with a particle diameter of 0.3-9 micrometers of an indeterminate form in SEM as a result of observation. The characteristics value in connection with the gestalt of the calcium carbonate obtained in this example of a comparison, degree of dispersion, and particle diameter is shown in Table 3.

[0040] Using the antiblocking agent prepared by the application A above-mentioned examples 1-4 and the examples 1-3 of a comparison and A mold zeolite marketed as an antiblocking agent as a comparison, kaolin clay, and a synthetic silica, the polypropylene constituent was prepared in the following way, the biaxial-stretching polypropylene film was obtained, and the quality was evaluated. The result was as being shown in Table 1.

[0041] the antiblocking agent which is applied to the polypropylene resin 100 weight section whose manufacture melt flow rates of a film are 1.9g / 10 minutes as an anti-oxidant, and is applied to the calcium stearate 0.05 weight section and this invention as the 2,6-di-t-butyl-p-cresol 0.10 weight section, the IRUGA NOx 1010 (trade name, Ciba-Geigy make) 0.02 weight section, and a hydrochloric-acid catch agent -- the 0.08 weight section -- or 0.15 weight section addition was carried out and it pelletized with the extruder after mixing by the super mixer. This pellet was used as the sheet-like film using the extruder, it extended in the 5 times as many lengthwise direction as this and the 10 times as many longitudinal direction as this, and, finally the oriented film with a thickness of 30 micrometers was obtained. Corona discharge treatment was performed to the whole surface of an oriented film.

[0042] Transparency, blocking nature, and fizz were measured about these biaxially oriented films. Film transparency measured four films in piles based on ASTM-D-1003. For the blocking nature of a film, the touch area of the film of two sheets is 2 10cm. It sets between the glass plates of two sheets in piles so that it may become, and it is 50 g/cm<sup>2</sup>. The Schopper tensile tester was used after neglect for seven days into the 40-degree C ambient atmosphere, having applied the load, it lengthened and removed in a part for 500mm/in hauling rate, and the maximum load was read and evaluated. Moreover, the fizz of a film kneads the mixed constituent of the sample 1 weight section with a roll for 5 minutes at 170 degrees C in the resin 100 weight section [polyethylene (SMA-110)], subsequently to 1mm in thickness, it carries out press forming for 4 minutes at 170 degrees C, and it obtains a sample plate. The sample plate was inserted like the sandwiches layer with the glass plate, it was left in 230 degrees C for 1 hour in heating oven, and the foaming condition was observed. The visual judgment was carried out by the following criteria, and evaluation of fizz was evaluated in four steps.

1: 2: to which it does not foam at all as well as a blank -- 3: to which it foams slightly -- 4: to which it foams considerably -- [0043] to which it foams remarkably

[Table 1]

ブロッキング防止剤		フィルム品質			
種	類	添加量 重量部	透明性 %	ブロッキング性 g / 10 cm <sup>2</sup>	発泡性
実施例 1 のブロッキング防止剤		0.08	8.4	20	1
実施例 2 のブロッキング防止剤		0.08	9.6	20	1
実施例 3 のブロッキング防止剤		0.08	10.4	10	1
実施例 4 のブロッキング防止剤		0.08	8.9	20	1
比較例 1 のブロッキング防止剤		0.08	23.6	30	2
比較例 2 のブロッキング防止剤		0.08	16.7	90	1
比較例 3 のブロッキング防止剤		0.15	18.9	100	1
A 型ゼオライト		0.08	14.6	120	3
合成シリカ		0.15	13.7	1050	4
カオリンクレー		0.15	19.8	650	3
ブランク		—	2.0	2400	1

[0044] After example 5 activity's having ground the granular calcined lime (special grade chemical) of 82 with the dry mill (KOROPU REXX; a trade name, product made from ARUPINE), supplying the obtained calcined-lime fine particles in the methanol and removing coarse grain using the screen of 200 meshes, the methanol suspension of calcined lime of 20% of solid content concentration as calcined lime was prepared. Crack processing of this methanol suspension is carried out with a wet grinding mill (die no mill PILOT mold; a trade name, product made from WAB), and it is the methanol suspension dispersing element D1 of calcined lime. It prepared. Methanol suspension dispersing element D1 of this calcined lime Additional addition of the methanol is carried out, it dilutes so that calcined-lime concentration may become 3.0 % of the weight, and the water of an equivalent mol is further added 11 times to calcined lime, and it is the mixed stock M1 of methanol-calcined-lime-water. It prepared. This mixed stock M1 containing 200g calcined lime They are 0.082 mols per one mol of calcined lime / min about carbon dioxide gas in bottom of stirring condition after adjusting to 42 degrees C this mixed stock. It flowed at the flow rate and the carbonation reaction was started. The conductivity in a system reached the maximum point after [ of carbonation reaction initiation ] 5 minutes, and whenever [ in this maximum point / system internal temperature ] was adjusted so that it might become 45 degrees C. Also after that, the carbonation reaction was continued, supply of carbon dioxide gas was suspended in that the conductivity in a system reached 100microS/cm after [ of carbonation reaction initiation ] 19 minutes, and the carbonation reaction was suspended. The obtained calcium carbonate was ellipse ball coal acid calcium of 100% vaterite mold as a result of X diffraction measurement.

[0045] Mixed stock M2 of the methanol, the water, and the calcium carbonate which were prepared by the above-mentioned approach Stirring condition following table side processing of the finishing agent (that from which 20% of all the carboxyl groups that each weight ratio of an acrylic acid and methacrylic-acid butyl is the copolymerization object of 70:30, and an acrylic-acid part has are ammonium salt) which corresponds to 1.5% of the weight to a calcium carbonate was carried out, ethylene glycol was added after that, and the mixed stock M3 of ethylene glycol, a methanol, water, and a calcium carbonate was prepared. Carried out Flushing of this mixed stock using the rotary evaporator, a methanol and water were made to remove from

this mixed stock, and the ethylene glycol slurry of an antiblocking agent was prepared. The solid content concentration of a calcium carbonate of the survival rate of the water in this ethylene glycol was 20.0 % of the weight 0.5% of the weight. The physical properties of the antiblocking agent in this ethylene glycol are shown in Table 2.

[0046] Mixed stock M1 of the same methanol-calcined-lime-water as having used it in the example 6 example 5 It prepared. This mixed stock M1 containing 200g calcined lime After adjusting to 42 degrees C, it flowed through carbon dioxide gas in bottom of stirring condition this mixed stock, and the carbonation reaction was started. When the inside pH of a system was set to 10.0 after [ of carbonation reaction initiation ] 13 minutes, supply of carbon dioxide gas was suspended. After carbon-dioxide-gas supply interruption continues stirring in a system, pH in a system stops stirring by 9.7 after [ of carbonation reaction initiation ] 20 minutes, and it is the methanol-water suspension D2 of a base material spherical vaterite mold calcium carbonate. It obtained. Said mixed stock M1 containing 1600 moreg calcined lime It extracts and is the methanol-water suspension D2 of the above-mentioned base material spherical vaterite mold calcium carbonate about this mixed stock. It was dropped at inside, coincidence was made to flow through carbon dioxide gas, and the carbonation reaction was performed. This mixed stock M1 As an amount of calcined lime, whenever [ 0.833g/m and carbonation system-of-reaction internal temperature ], the dropping rate controlled pH in  $41 \pm 1$  degree C and a carbonation system to  $8.8 \pm 0.1$ , performed the carbonation reaction, and ended the dropping carbonation reaction about 32 hours after dropping carbonation reaction initiation. The calcium carbonate prepared by this example 6 was ball coal acid calcium which has vaterite structure 100% as a result of X diffraction measurement.

[0047] Mixed stock M2 of the methanol, the water, and the calcium carbonate which were prepared by the above-mentioned approach The finishing agent used in the example 5 was added, and the ethylene glycol slurry of an antiblocking agent was prepared by the same approach as an example 5 below. The physical properties of the antiblocking agent in this ethylene glycol are shown in Table 3.

[0048] Mixed stock M1 of the same methanol-calcined-lime-water as having used it in the example 7 example 5 It prepared. This mixed stock M1 containing 200g calcined lime After adjusting to 42 degrees C, it flowed through carbon dioxide gas in bottom of stirring condition this mixed stock, and the carbonation reaction was started. When the inside pH of a system was set to 9.2 after [ of carbonation reaction initiation ] 15 minutes, supply of carbon dioxide gas was suspended. After carbon-dioxide-gas supply interruption continues stirring in a system, pH in a system stops stirring by 8.0, and it is the methanol-water suspension D2 of a base material spherical vaterite mold calcium carbonate. It obtained. Said mixed stock M1 containing 800 moreg calcined lime is extracted, and it is the methanol-water suspension D2 of the above-mentioned base material spherical vaterite mold calcium carbonate about this mixed stock. It was dropped at inside, coincidence was made to flow through carbon dioxide gas, and the carbonation reaction was performed. This mixed stock M1 As an amount of calcined lime, whenever [ 0.833g/m and carbonation system-of-reaction internal temperature ], the dropping rate controlled pH in  $41 \pm 1$  degree C and a carbonation system to  $9.8 \pm 0.1$ , performed the carbonation reaction, and ended the dropping carbonation reaction about 16 hours after dropping carbonation reaction initiation. The calcium carbonate prepared by this example 7 was ball coal acid calcium which has vaterite structure 100% as a result of X diffraction measurement.

[0049] Mixed stock M2 of the methanol, the water, and the calcium carbonate which were prepared by the above-mentioned approach The finishing agent used in the example 5 was added, and the ethylene glycol slurry of an antiblocking agent was prepared by the same approach as an example 5 below. The physical properties of the antiblocking agent in this ethylene glycol are shown in Table 3.

[0050] Mixed stock M1 of the same methanol-calcined-lime-water as having used it in the example of comparison 4 example 5 It prepared. This mixed stock M1 containing 200g calcined

lime Methanol-water suspension D2 of the base material spherical vaterite mold calcium carbonate which extracted and was prepared by the same approach as an example 5 It was dropped at inside, coincidence was made to flow through carbon dioxide gas, and the carbonation reaction was performed. This mixed stock M1 As an amount of calcined lime, whenever [ 0.833g/m and carbonation system-of-reaction internal temperature ], the dropping rate controlled pH in  $37 \pm 1$  degree C and a carbonation system to  $11.7 \pm 0.1$ , performed the carbonation reaction, and ended the dropping carbonation reaction after [ of dropping carbonation reaction initiation ] about 240 minutes. The calcium carbonate prepared by this example 4 of a comparison was a calcium carbonate which has vaterite structure 86% as a result of X diffraction measurement, and was a calcium carbonate containing many very detailed calcium carbonates which have the particle diameter of 0.1 micrometers or less with the uneven magnitude of a particle, and particle shape was also the uneven calcium carbonate with which a globular shape, tabular, and ellipse ball coal acid calcium are intermingled.

[0051] Mixed stock M2 of the methanol, the water, and the calcium carbonate which were prepared by the above-mentioned approach The finishing agent used in the example 5 was added, and the ethylene glycol slurry of an antiblocking agent was prepared by the same approach as an example 5 below. The physical properties of the antiblocking agent in this ethylene glycol are shown in Table 4.

[0052] Methanol-water mixed stock M2 of the base material spherical vaterite mold calcium carbonate prepared by the same approach as example of comparison 5 example 5 Methanol-water suspension D2 of the base material spherical vaterite mold calcium carbonate adds water further and the amount of water recognizes [ a calcium carbonate ] equivalent mol existence 35 times to the calcined-lime reduced property of a base material spherical vaterite mold calcium carbonate It prepared. Moreover, it dilutes so that additional addition of the methanol may be carried out and calcined-lime concentration may become the methanol suspension dispersing element of the same calcined lime as having used it in the example 5 with 3.0 % of the weight, and the water of an equivalent mol is further added 35 times to calcined lime, and it is the mixed stock M1 of methanol-calcined-lime-water. It prepared. This mixed stock M1 containing 1600g calcined lime Methanol-water suspension D2 of the base material spherical vaterite mold calcium carbonate is extracted and the amount of water recognizes [ a calcium carbonate ] equivalent mol existence 35 times to the calcined-lime reduced property of the above-mentioned base material spherical vaterite mold calcium carbonate It was dropped at inside, coincidence was made to flow through carbon dioxide gas, and the carbonation reaction was performed to the bottom of the same dropping carbonation condition as an example 6. As a result of X diffraction measurement, the calcium carbonate prepared by this example 5 of a comparison was a calcium carbonate which has vaterite structure 65%, and was a calcium carbonate intermingled in many big aggregates.

[0053] Mixed stock M2 of the methanol, the water, and the calcium carbonate which were prepared by the above-mentioned approach The finishing agent used in the example 5 was added, and the ethylene glycol slurry of an antiblocking agent was prepared by the same approach as an example 5 below. The physical properties of the antiblocking agent in this ethylene glycol are shown in Table 4.

[0054] After making a glycine and glutamic acid (both a kind of amino acid) dissolve in the milk of lime of specific gravity 1.035 which added water to example of comparison 6 calcined lime, and was prepared 20% of the weight to the calcium hydroxide in milk of lime respectively and adjusting this milk of lime to 20 degrees C after that, it flowed through carbon dioxide gas at the flow rate for 0.822l./to one mol of calcium hydroxides in milk of lime, the carbonation reaction was performed, and the carbonation reaction was ended by pH6.5. Obtained calcium-carbonate E was 100% vaterite mold calcium carbonate as a result of X diffraction measurement.

[0055] The water prepared by the above-mentioned approach and the finishing agent used for the mixed stock of a calcium carbonate in the example 5 were added, and the ethylene glycol slurry of an antiblocking agent was prepared by the same approach as an example 5 below. The physical

properties of the antiblocking agent in this ethylene glycol are shown in Table 4.

[0056] The milk of lime which added water to example of comparison 7 calcined lime, and was prepared was prepared in specific gravity 1.070 and temperature of 10 degrees C, furnace gas of 25 % of the weight of carbon-dioxide-gas concentration was supplied at the flow rate of 20m<sup>3</sup>/min into this milk of lime, the carbonation reaction was performed, and the carbonation reaction was ended by pH6.5. The solution temperature of the water suspension of the calcium carbonate which this carbonation reaction ended was prepared at 70 degrees C, and was stirred for 120 hours. Thus, the prepared calcium carbonate was a calcium carbonate of a calcite mold, and the primary particle diameter by the scanning electron microscope photograph was 0.5 micrometers. The water slurry of the calcium carbonate of 45 % of the weight of solid content concentration was obtained by dehydrating the water suspension of this calcium carbonate according to a conventional method, adding 1.5% of the weight to calcium-carbonate solid content, and stirring sodium polyacrylate powerfully to the obtained cake. It is this water slurry 60 cc/min The wet grinding mill (a die no mill Pilot mold, the product made from WAB, 80% of media filling factors, 0.6-0.9mm of media, and rotational frequency 1500rpm) was made to pass 6 times repeatedly by the flow rate, wet grinding was performed, and floc was distributed.

[0057] The water prepared by the above-mentioned approach and the finishing agent used for the mixed stock of a calcium carbonate in the example 5 were added, and the ethylene glycol slurry of an antiblocking agent was prepared by the same approach as an example 5 below. The physical properties of the antiblocking agent in this ethylene glycol are shown in Table 4.

[0058] The ethylene glycol slurry of the antiblocking agent prepared in the application B examples 4-6 and the examples 4-7 of a comparison was added before the polyesterification reaction, the polyesterification reaction was performed, and the polyethylene terephthalate of limiting viscosity number (orthochromatic chlorophenol, 35 degrees C) 0.62 dl/g which contained the antiblocking agent 0.3% of the weight was prepared. After drying this polyethylene terephthalate at 160 degrees C, melting extrusion and casting drum lifting held at 40 degrees C carried out quenching solidification at 290 degrees C, and the unstretched film was obtained. Then, after carrying out the preheating of this unstretched film to 70 degrees C with a heating roller, it extended 3.6 times to the lengthwise direction, heating at an infrared heater. Then, after extending 4.0 times in a longitudinal direction at the temperature of 90 degrees C, it heat-treated at 200 degrees C, and the biaxial oriented film with a thickness of 15 micrometers was obtained.

[0059] Thus, the approach of showing the quality of the obtained film below estimates, and the result is shown in Table 5 and 6.

#### \*\* Film surface roughness (Ra)

It is the value defined by JIS-B0601 as the center line average of roughness height (Ra), and measures using the sensing-pin type surface roughness meter (SURFCORDER SF-30C) of Kosaka Laboratory, Ltd. in this invention. The Measuring condition etc. is as follows.

(a) sensing-pin tip radius: -- 2 micrometer (b) measuring pressure force: -- 30mg (c) cut-off: -- 0.25mm (d) measurement length: -- measure repeatedly 5 times about a 0.5mm (e) same sample, and express the average of remaining four data except for one largest value.

#### [0060] \*\* Coefficient of friction of a film ( $\mu_k$ )

It measures as follows using the equipment used for drawing 1. the inside of drawing, and 1 -- in the tie rod (outer diameter of 5mm) of the product [ 4 / a free roller and / 7 / a tension detection machine (inlet port) and ] made from stainless steel network SUS304, and 10, a tension detection machine (outlet) and 12 show a guide roller, and, as for a volume broth reel and 2, 13 shows [ a tension controller, and 3, 5, 6, 8, 9 and 11 ] a machine reel, respectively. The film cut out in width of face of 1/2 inch in the environment of the temperature of 20 degrees C and 60% of humidity is contacted to the tie rod (0.3 micrometers of surface roughness) of 7 by the include-angle  $\theta = (152/180) \pi$  radian (152 degrees), and is moved with the speed of per minute 200cm (friction). Inlet-port tension T1 After a film runs the outlet tension (T2 : g) when

preparing a tension controller 90m so that it may be set to 35g, an outlet tension detection machine detects, and transit coefficient-of-friction  $\mu$  is computed by the degree type.

$$\mu = (2.303 / \theta) \log (T_2 / T_1)$$

$$= 0.86 \log (T_2 / 35)$$

[0061] \*\* Evaluation made from wear – The lock-pin made from stainless steel with a diameter of 5mm (surface roughness 0.58) is made to contact at the include angle of 150 degrees, it round-trip-moves and I1 / film front face of two pieces is made to rub about 15cm with the speed of per minute 2m (the close side tension T1 is set to 60g at this time). extent of the scratch which repeated this actuation and was produced in the friction surface after 40 round trip measurement -- the following criteria -- four steps -- a visual judgment is carried out.

O : what generating of the thing x:scratch which few [ generating of a thing O:scratch which a scratch hardly produces ] thing \*\*:scratches produced considerably produced on the whole surface [0062] \*\* The transit side of the evaluation-II film made from wear can be deleted, and evaluate a sex using five steps of mini supercalenders. A calender is a five-step calender of a nylon roll and a steel roll, and the linear pressure which processing temperature requires for 80

degrees C and a film makes it 200 kg/cm and film speed run by part for 50m/. When it is made for a transit film to run the overall length of 4000m, it can shave a film with the dirt adhering to the top roller of a calender, and evaluates four steps of sexes by the following criteria.

O :nylon roll -- becoming dirty -- completely -- most dirt of a nothing O:nylon roll -- [0063] in which the xx:nylon roll with which a nothing x:nylon roll becomes dirty becomes dirty very much

\*\* After vapor-depositing aluminum thinly on the number film front face of big and rough projections on the front face of a film, count the number of big and rough projections more than 4-fold ring (number of per measurement area of 1mm<sup>2</sup>) using a two-beam-interference microscope, and some of numbers of big and rough projections express by the next rank.

The class [ 1st ] : 16 or more pieces The class [ 2nd ] : the 12-15 class [ 3rd ] : 8-11 pieces The class [ 4th ] : the 4-7 class [ 5th ] : 0-3 pieces [0064]

[Table 2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
DS 1	2.00	2.53	3.02	2.12	0.28
DS 2	1.90	2.42	2.95	2.05	0.17
DP 1	2.825	3.751	4.872	2.913	0.252
DP 2	2.561	3.118	3.957	2.650	0.196
DP 3	2.123	2.665	3.416	2.213	0.178
DP 4	1.776	2.288	2.791	1.607	0.162
DP 5	1.590	2.062	2.252	1.156	0.146
DS 1 / DS 2	1.053	1.045	1.024	1.034	1.65
DP 3 / DS 1	1.062	1.053	1.131	1.044	0.64
DP 2 / DP 4	1.442	1.363	1.418	1.649	1.21
DP 1 / DP 5	1.777	1.819	2.163	2.520	1.73
(DP2-DP4)/DP3	0.370	0.311	0.341	0.471	0.19

[0065]

[Table 3]



	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2
DS 1	0.56	0.42	15.20	2.65
DS 2	0.55	0.42	13.62	1.90
DP 1	0.595	0.496	41.36	5.620
DP 2	0.573	0.471	33.37	4.692
DP 3	0.536	0.408	20.82	3.426
DP 4	0.496	0.361	13.21	2.255
DP 5	0.438	0.302	10.34	1.253
DS 1/DS 2	1.02	1.00	1.12	1.40
DP 3/DS 1	0.96	0.97	1.37	1.29
DP 2/DP 4	1.16	1.30	2.53	2.08
DP 1/DP 5	1.36	1.64	4.00	4.49
(DP2-DP4)/DP3)	0.14	0.27	0.97	0.71

[0066]

[Table 4]

	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
DS 1	—	0.25	0.40	0.53	0.42
DS 2	—	0.20	0.30	0.51	0.37
DP 1	5.237	0.958	2.087	2.331	0.827
DP 2	3.833	0.642	1.075	1.361	0.568
DP 3	2.326	0.483	0.512	0.830	0.404
DP 4	1.133	0.215	0.248	0.526	0.214
DP 5	0.749	0.159	0.189	0.241	0.157
DS 1/DS 2	—	1.25	1.33	1.04	1.14
DP 3/DS 1	—	1.93	1.28	1.57	0.96
DP 2/DP 4	3.38	2.99	4.33	2.59	2.65
DP 1/DP 5	6.99	6.03	11.04	9.67	5.26
(DP2-DP4)/DP3)	1.16	0.88	1.62	1.01	0.88

[0067]

[Table 5]

実施例No.	実施例 5	実施例 6	実施例 7
表面粗さ Ra $\mu\text{m}$	0.014	0.018	0.16
摩擦係数 $\mu_k$	0.18	0.14	0.15
摩耗性評価-I	◎	◎	◎
摩耗性評価-II	◎	◎	◎
粗大突起数	5級	5級	5級

[0068]

[Table 6]

比較例No.	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
表面粗さ Ra $\mu\text{m}$	0.015	0.019	0.019	0.018
摩擦係数 $\mu\text{k}$	0.20	0.18	0.16	0.18
摩耗性評価-I	×	×	×	△
摩耗性評価-II	×	×	×	×
粗大突起数	3級	2級	1級	3級

[0069]

[Effect of the Invention] As above-stated, the antiblocking agent for the synthetic resin of this invention shows good blocking tightness to synthetic resin, especially a synthetic-resin film, for example, does not have fizz as an antiblocking agent of a polyolefine film, and is an antiblocking agent which can prepare a film with good transparency. Moreover, it is the antiblocking agent which in the case of polyester film is excellent in slipping nature and abrasion resistance, and can obtain a good film with few big and rough projections.

[Translation done.]